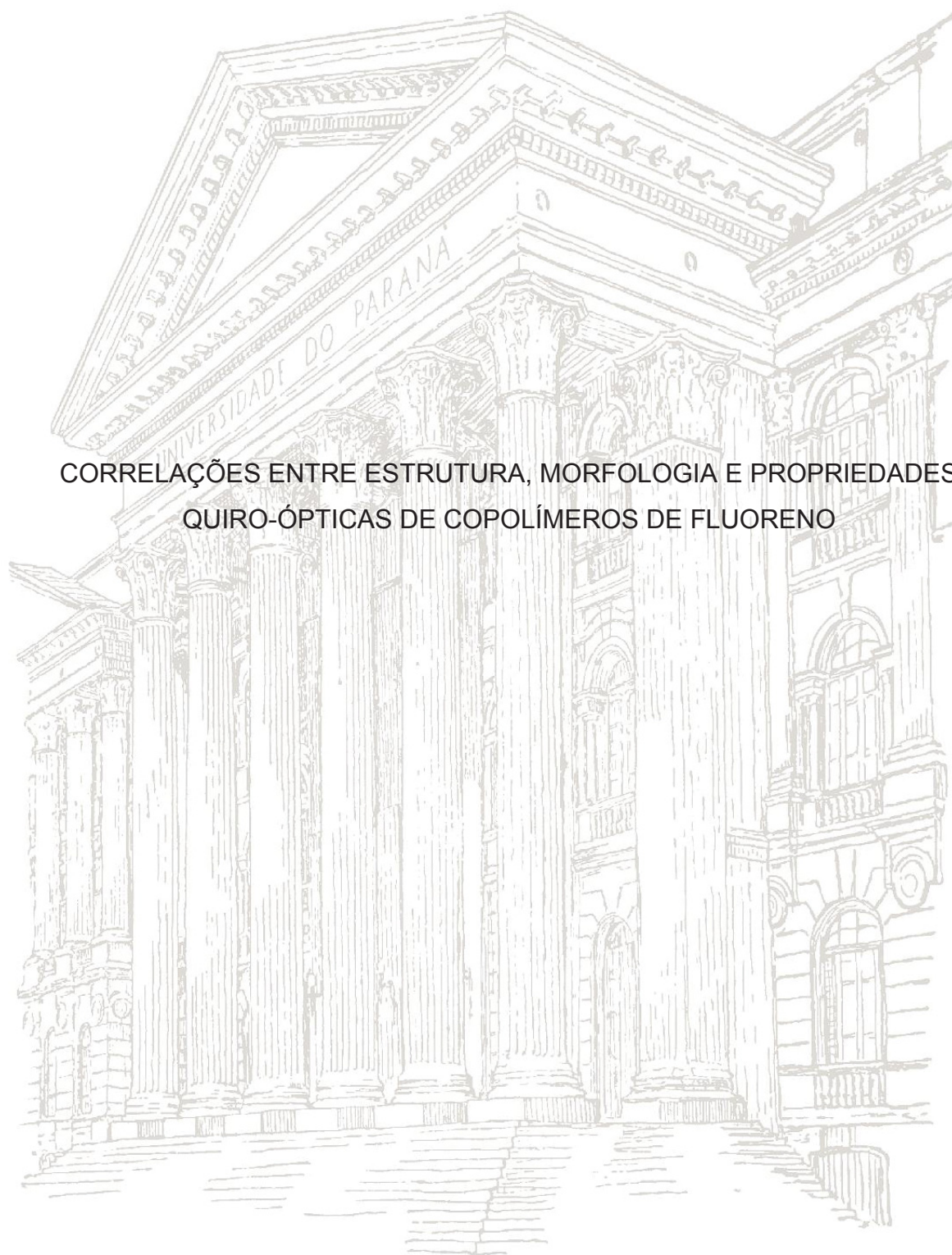


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ANA PAULA GLISLERE



CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES
QUIRO-ÓPTICAS DE COPOLÍMEROS DE FLUORENO

CURITIBA
2020

ANA PAULA GLISLERE

CORRELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES
QUIRO-ÓPTICAS DE COPOLÍMEROS DE FLUORENO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud
Coorientador: Dr. Cristiano Zanlorenzi.

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G561c Glislere, Ana Paula
Correlações entre estrutura, morfologia e propriedades quiro-ópticas de copolímeros de fluoreno [recurso eletrônico] / Ana Paula Glislere – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud
Coorientador: Dr. Cristiano Zanlorenzi.

1. Polímeros conjugados. 2. Polímeros quirais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Zanlorenzi, Cristiano. IV. Título.

CDD: 541.2254

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA PAULA GLISLERE** intitulada: **Correlações entre estrutura, morfologia e propriedades quiro-ópticas de copolímeros de fluoreno**, sob orientação da Profa. Dra. LENI CAMPOS AKCEL RUD, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Outubro de 2020.

LENI CAMPOS AKCEL RUD

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

SÔNIA FÁRIA ZAWADZKI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ALEXANDRE MARLETTA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu pai,
que priorizaram em suas vidas a criação e o acesso à educação de qualidade dos
seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente minha mãe e meu pai, que sempre prezaram pela minha educação de meus irmãos. Agradeço minha mãe pelo exemplo de leitura em minha infância e por todas as tardes de domingo que passamos na gibiteca da Biblioteca Pública do Paraná e na Casa da Leitura, sei que esse hábito foi essencial em toda minha trajetória acadêmica. Também agradeço por ensinarem meus valores e por serem meu maior exemplo, por me ensinarem a caminhar e assim poder seguir meus próprios passos, pela educação que me deram e por sempre estarem ao meu lado, amo vocês.

Ao Marco, o amor da minha vida, sou imensamente grata por estar ao meu lado desde o início da minha aventura pela química, sem você o caminho seria muito mais árduo.

Aos meus irmãos Mauro, Lucas, Paulo e Cezar por toda companhia e cuidado que tiveram e tem comigo ao longo da minha vida (e também pelos conflitos), vocês me fizeram mais forte.

Agradeço a toda minha família e amigos pelo carinho, cuidado e amor que tem comigo, me sinto abençoada por ter pessoas tão especiais em minha vida.

À professora Leni pela orientação desde minha iniciação científica.

Ao Dr. Cristiano Zanlorenzi pela coorientação do mestrado.

Ao Dr Denis Turchetti, por todo companheirismo no laboratório e pelas ricas discussões.

A todos membros do LaPPS, vocês fazem parte da minha formação e deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná, em especial do Departamento de Química por toda minha formação.

Ao Setor de Ciências Biológicas, pelo uso do equipamento de difração circular e o microscópio confocal e também aos técnicos Flavia e Israel, que sempre foram muito solícitos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas medidas de MEV e ao técnico Deonir pelas medidas e pelas ricas discussões.

A todos que contribuíram com minha formação e com a realização deste trabalho.

À Capes pela bolsa concedida durante o mestrado.

“Gosto de ser gente porque,
inacabado,
sei que sou um ser condicionado, mas,
consciente do inacabamento,
sei que posso ir mais além dele.”

Paulo Freire

RESUMO

Os polímeros conjugados apresentam combinação de características semicondutoras com as propriedades mecânicas dos plástico, especialmente sua capacidade de formar filmes e flexibilidade, que possuem inúmeras aplicações, entre elas diodos emissores de luz, displays orgânicos emissores de luz, transistor de efeito de campo orgânico e dispositivos fotovoltaicos orgânicos e supercapacitores. Por este motivo, a área de eletrônica orgânica tem sido objetivo de inúmeras pesquisas, com previsão de aumento de investimentos mundiais em pesquisa de 41 bilhões de dólares em 2020 para 74 bilhões de dólares em 2030. Além das propriedades citadas, a inserção de grupamentos quirais nos polímeros conjugados conferem novas propriedades ao sistema, pois o material pode se tornar ópticamente ativo e apresentar interação com a luz circularmente polarizada. Contudo, a síntese de polímeros enantiomericamente puros é custosa, uma alternativa é a realização de blendas poliméricas entre polímeros quirais e aquirais, que através do princípio de sargentos e soldados as características dos polímeros quirais podem ser transferidas para o sistema ou até mesmo amplificada. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de polímeros conjugados quirais e aquirais e realizar blendas entre eles em diversas proporções, realizar sua caracterização estrutural, fotofísica e morfológica. A partir da caracterização fotofísica foi verificado que os polímeros isolados não apresentam interação com a luz circularmente polarizada, enquanto as blendas apresentam. A caracterização morfológica foi realizada através da microscopia confocal, em que constatou-se que as blendas apresentam morfologia semelhante para todas as proporções investigadas e homogêneas, isto é, não houve a separação de fases entre os polímeros e a distribuição entre todo o filme é semelhante, desta forma, foi obtido blendas compatíveis e estáveis. Os resultados indicam que no sistema estudado ocorreu a formação de uma estrutura supramolecular quiral, atribuída a quebra de simetria gerada pela interação entre os dois polímeros, originado pelo princípio de sargentos e soldados entre o polímero quiral e o aquiral.

Palavras-chave: polímeros conjugados, polímeros quirais, blendas.

ABSTRACT

The conjugated polymers present a combination of semiconductor characteristics with the mechanical properties of plastics, especially their ability to form films and flexibility, which have numerous applications, including light-emitting diodes, organic light-emitting displays, field-effect transistors organic, organic photovoltaic devices and supercapacitors. For this reason, the organic electronics area has been the target of numerous researches, with an increase in global investments in research expected from 41 billion dollars in 2020 to 74 billion dollars in 2030. In addition to the properties mentioned, the insertion of chiral groups in the conjugated polymers gives new properties to the system, since the material can become optically active and present interaction with circularly polarized light. However, the synthesis of enantiomerically pure polymers is costly, an alternative is to make polymeric blends between chiral and achiral polymers, which through the sergeants and soldiers principle, the properties of the chiral polymer can be transferred to the system or even amplified. In this sense, the present work has as objective the synthesis of conjugated polymers chiral and achiral and to make blends between them in different proportions, to carry out its structural, photophysical, and morphological characterization. From the photophysical characterization, it was verified that the isolated polymers do not interact with circularly polarized light, while the blends do. The morphological characterization was performed through confocal microscopy, where it was found that the blends present similar morphology for all investigated and homogeneous proportions, that is, there was no phase separation between the polymers and the distribution between the entire film is similar, thus, compatible and stable blends were obtained. The results indicate that in the studied system the formation of a chiral supramolecular structure occurred, attributed to the symmetry break generated by the interaction between the two polymers, originated by the principle of sergeants and soldiers between the chiral and the achiral polymer.

Keywords: conjugated polymers, chiral polymers, blends.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS:.....	21
FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DO INVESTIMENTO EM ELETRÔNICA ORGÂNICA NO ANO DE 2019 POR ÁREAS DE APLICAÇÃO.....	22
FIGURA 3 – PREVISÃO DE INVESTIMENTO MUNDIAL EM ELETRÔNICA ORGÂNICA ATÉ O ANO DE 2030.....	23
FIGURA 4 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DISPOSIÇÃO DOS ORBITAIS P_z	26
FIGURA 5 - (1) REPRESENTAÇÃO DA SOBREPOSIÇÃO DOS ORBITAIS	27
FIGURA 6 - POLIFENILENOS (PPP) E POLI(FENILENO VINILENO) (PPV) RAMIFICADOS	27
FIGURA 7 - ESTRUTURAS DE MONÔMEROS COM ANÉIS AROMÁTICOS CONDENSADOS COMUMENTE UTILIZADOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS.....	28
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÕES DO 2,2 DIALQUILFLUORENO. (1) INDICAÇÃO DAS POSIÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO; (2) E (3) INDICAÇÃO ANGULAR RESSALTANDO AS POSIÇÕES DAS ALQUILAS LIGADAS AO CARBONO 9 FORA DO PLANO DA CADEIA.....	28
FIGURA 9 - IMAGENS DE AFM DE POLIFLUORENO AUTOMONTADOS A -20°C. EM (A) INDUZIDO POR R-LIMONENO, EM (B) POR (S)-LIMONENO, ORIGINANDO HÉLICES ESQUERDAS E DIREITAS	31
FIGURA 10 - ESTRUTURA DOS POLÍMEROS INVESTIGADOS	32
FIGURA 11 - ESPECTRO CD: RAZÕES DE POLÍMEROS QUIRAL/AQUIRAL	32
FIGURA 12 - IMAGENS DE AFM DE BLENDS DEPOSITADAS POR <i>SPIN- COATER</i>	33
FIGURA 13 - ILUSTRAÇÃO DE INDUÇÃO DE QUIRALIDADE, ATRAVÉS DO	34
FIGURA 14 – AMPLIFICAÇÃO DE QUIRALIDADE- EM (A) ESTRUTURA DO POLÍMERO AQUIRAL E INDUTOR QUIRAL. EM (B) ESPECTRO DE CD MOSTRANDO A ROTAÇÃO.....	34
FIGURA 15 - EM A) MOBILIDADE ELETRÔNICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS, EM CINZA PARALELO E EM PRETO PERPENDICULAR. B) ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DIFERENTES DISPOSITIVOS. C) IMAGENS DE AFM - FILMES FINOS DE P3HT.D)	

REPRESENTAÇÃO DE OLIGOTIOFENOS EM CONFORMAÇÃO HELICOIDAL E LAMELAR.....	35
FIGURA 16 – A) ESTRUTURA DOS POLÍMEROS E AGENTES INDUTORES UTILIZADOS. B) GRÁFICO DO FATOR DE DISSIMETRIA (G_{CD}) POR COMPRIMENTO DA CADEIA LATERAL.....	36
FIGURA 17 - ROTAS DE SÍNTESE DA PRIMEIRA ETAPA – MODIFICAÇÃO DO CITRONELOL E POLIMERIZAÇÃO DO LAPPS74.....	39
FIGURA 18 - ROTA SINTÉTICA SEGUNDA ETAPA – POLIMERIZAÇÃO DO LaPPS73.....	40
FIGURA 19 - ROTA SINTÉTICA TERCEIRA ETAPA – POLIMERIZAÇÃO DO LAPPS54	40
FIGURA 20 - ESPECTRO DE RMN 1H DO CITRO-H.....	45
FIGURA 21 - ESPECTRO DE ^{13}C E DEPT135 DO CITRO-H EM SOLUÇÃO DE CDCL ₃	46
FIGURA 22 - MECANISMO PARA OBTENÇÃO DO CITRO-BR	47
FIGURA 23 - RMN ^{13}C CITRO-H (VERMELHO) E CITRO-BR (AZUL).....	48
FIGURA 24 - ESPECTRO DE FTIR DO CITRO-OH E CITRO-BR	48
FIGURA 25 - MECANISMO PARA ALQUILAÇÃO DO FLUORENO.....	49
FIGURA 26 - MECANISMO DA REAÇÃO DE SUZUKI	50
FIGURA 27 - ESPECTRO DE RMN 1H DO LAPPS54 EM SOLUÇÃO DE CDCL ₃ ...	51
FIGURA 28 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C LAPPS54 EM SOLUÇÃO DE CDCL ₃ ..	52
FIGURA 29 - ESPECTRO DE RMN 1H DO LAPPS73 EM SOLUÇÃO DE CDCL ₃ ...	53
FIGURA 30 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C DO LAPPS73 EM SOLUÇÃO DE CDCL ₃ ..	54
FIGURA 31 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DO POLÍMERO LaPPS73 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS.....	56
FIGURA 32 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DO POLÍMERO LaPPS54 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS.....	57
FIGURA 33 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DAS BLENDAS B5 E B10 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO	

(PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS.....	57
FIGURA 34 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DAS BLENDAS B25 E B50 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS.....	58
FIGURA 35 – ESPECTROS DE :1. ABSORÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDAS	59
FIGURA 36 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NORMALIZADOS DO LAPPS73, EM SOLUÇÃO DE CCH ₃ CL ₃ E EM FILME COM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO	61
FIGURA 37 - ESPECTRO DE DICROÍSMO CIRCULAR DO LAPPS73, EM SOLUÇÃO DE CCH ₃ CL ₃ E EM FILME COM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO	61
FIGURA 38 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO LAPPS54 NORMALIZADOS EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO.....	62
FIGURA 39 - ESPECTRO DE DICROÍSMO CIRCULAR DO LAPPS54, EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO	62
FIGURA 40 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B05 EM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO	63
FIGURA 41 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B10 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO.....	63
FIGURA 42 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B25 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO.....	64
FIGURA 43 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B50 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO.....	64
FIGURA 44 - 1. ABSORÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDAS; 2. DICROÍSMO CIRCULAR DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDAS; 3. G _{ABS} (RAZÃO ENTRE CD E ABSORÇÃO) DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDAS.....	65
FIGURA 45 - VALORES DE G _{ABS} PARA AS AMOSTRAS EM SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO CORRELACIONADO COM A PORCENTAGEM QUIRAL DAS BLENDAS.....	66

FIGURA 46 – ESTRUTURAS UTILIZADAS PARA COMPOSIÇÃO DAS BLENDA E COMPORTAMENTO ÓPTICO MENSURADO PELO CD EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES QUIRAIS/AQUIRAIS.....	67
FIGURA 47 – ESPECTROS DE EMISSÃO DO LAPPS73 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.....	68
FIGURA 48 – ESPECTRO DE EMISSÃO DO LAPPS54 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO COM TRATAMENTO TÉRMICO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.....	68
FIGURA 49 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE B5 EM FILME, DEPOSITADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO, EXCITADOS EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA	69
FIGURA 50 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE B10 EM FILME, DEPOSITADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO, EXCITADOS EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA	69
FIGURA 51 - ESPECTRO DE EMISSÃO DA B25 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA	70
FIGURA 52 – ESTRUTURAS E SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO DIEDRO ENTRE UNIDADE CONJUGADAS DE LAPPS61 E LAPPS73	72
FIGURA 53 - GEOOMETRIA OTIMIZADA DO TETRÂMERO DE LAPPS73, SOB DUAS PERSPECTIVAS.....	72
FIGURA 54 - ESPECTROS ELETRÔNICOS CALCULADOS DO LAPPS73, DE (I) ABSORÇÃO E (II) DICROISMO CIRCULAR	73
FIGURA 55 - ORBITAIS DE FRONTEIRA DO TETRÂMERO DO LAPP73 OBTIDOS POR TD-DFT	73
FIGURA 56 - ÂNGULOS DIEDROS DA ESTRUTURA DE INTERESSE DO LAPPS54	74
FIGURA 57 - CÁLCULO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO LAPPS54, RELACIONADO AOS ÂNGULOS DIEDROS REPRESENTADOS NA FIGURA 56.....	75

FIGURA 58 – (I) GEOMETRIA OTIMIZADA DO TETRÂMERO DO LAPPS54 E (II) ORBITAIS DE FRONTEIRA DE INTERESSE DO TETRÂMERO DO LAPP73 OBTIDOS POR TD-DFT	75
FIGURA 59 - ESPECTROS ELETRÔNICOS CALCULADOS DO LAPPS54, DE (I) ABSORÇÃO E (II) DICROISMO CIRCULAR	77
FIGURA 60 - MEV LAPPS73 EM SUBSTRATO DE ITO COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 120 °C POR 2 HORAS	78
FIGURA 61 - MEV B5 EM SUBSTRATO DE ITO COM TRATAMENTO TÉRMICO	79
FIGURA 62 – EXEMPLO DE CONSTRUÇÃO DE IMAGEM COM A SEPARAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE EMISSÃO	80
FIGURA 63 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO LAPPS73 E LAPPS54 EM FILME	80
FIGURA 64 - MICROSCOPIA CONFOCAL DO LAPPS73. I) CANAL 1 - DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DO LAPPS73; II) CANAL 2: NENHUMA DETECÇÃO; III) CANAL 3: LUZ TRANSMITIDA	81
FIGURA 65 - MICROSCOPIA CONFOCAL DO LAPPS54. I) CANAL 2 - DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DO LAPPS54. II) CANAL 1: NENHUMA DETECÇÃO. III) CANAL 3: LUZ TRANSMITIDA	82
FIGURA 66 - FLUXOGRAMA ILUSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS IMAGENS APRESENTADAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL	83
FIGURA 67 - IMAGEM B05 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	84
FIGURA 68 - IMAGEM B05 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	85
FIGURA 69 - IMAGEM B10 - 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	86
FIGURA 70 - IMAGEM B10 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	87

FIGURA 71 - IMAGEM B25 - 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	88
FIGURA 72 - IMAGEM B25 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2	89
FIGURA 73 - HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS PARA B05	90
FIGURA 74 - HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS PARA B10	91
FIGURA 75 – B05 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO	92
FIGURA 76 – B10 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO	92
FIGURA 77 - B25 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DOS VOLUMES UTILIZADOS NO PREPARO DAS BLENDAS, PARA 500 μ L DE SOLUÇÃO	43
TABELA 2 - RELAÇÃO ENTRE SINAIS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS RMN ^{13}C LAPPS54	52
TABELA 3 - RELAÇÃO ENTRE SINAIS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS RMN ^{13}C LAPPS73	54
TABELA 4 – VALORES DE CD E GABS EM VIDRO E QUARTZO	66
TABELA 5 - SUMÁRIO DAS MEDIDAS DE ÁREA E DESVIO PADRÃO DAS ANÁLISES DE MICROSCOPIA CONFOCALL	91
TABELA 6 - COMPRIMENTO DOS AGREGADOS POR IMAGEM	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - Microscopia de força atômica

atm - Atmosfera

CCD - Cromatografia em camada delgada

CCH₃Cl₃ - Clorofórmio

CD - Dicroísmo circular

CDCl₃ - Clorofórmio deuterado

CPL - Luminescência circularmente polarizada

DFT – Teoria do funcional de densidade (density functional theory)

DNA – Ácido desoxirribonucleico

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

g_{abs} - Fator de dissimetria

HOMO - orbital molecular ocupado de mais alta energia

INEO - Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

ITO - Substrato de vidro recoberto com oxido de índio dopado com estanho

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

LaPPS - Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa

LaPPS54 - Poli((9,9-dihexil-fluoreno)-alt-benzo[1,2,5]tiadiazol)

LaPPS73 - Poli((9,9-di(S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i)))

LUMO - Orbital molecular desocupado de mais baixa energia

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Mw - Massa molar ponderal média

nm - Nanometros

OFET - Transistor orgânico de efeito de campo (organic field-effect transistors)

OLED - Displays orgânicos emissores de luz

OPV - Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

ORD - Dispersão rotatória óptica

PA - Poliacetieno

PCE - Eficiência de conversão de energia

PPV - poli(p-fenilenovinileno)

RMN - Ressonância magnética nuclear

RNA - Ácido ribonucleico

rpm - Rotações por minuto

SEC - Cromatografia por exclusão de tamanho

TBAB – Brometo de tetrabutilamônio

TMS - tetrametilsilano

UV-Vis – Região do ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1 POLÍMEROS CONJUGADOS.....	26
3.1.1 Blendas poliméricas	29
3.1.2 Quiralidade e automontagem em polímeros.....	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 REAGENTES E SOLVENTES	38
4.2 EQUIPAMENTOS	38
4.3 EXPERIMENTAL.....	39
4.3.1 (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (Citro-H)	40
4.3.2 (S)-1-bromo-3,7-dimetil-octano (Citro-Br).....	41
4.3.3 2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno (Flu-Citro-Br)	41
4.3.4 Poli((9,9-di(S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-il))) (LaPPS73)	41
4.3.5 Poli((9,9-dihexil-fluoreno)-alt-benzo[1,2,5]tiadiazol) (LaPPS54).....	42
4.4 PREPARO DAS BLENDS.....	42
4.5 PREPARO DOS FILMES	43
4.5.1 Limpeza dos substratos.....	43
4.5.2 Deposição dos filmes	43
4.5.3 Tratamento térmico	44
4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS	44
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
4.8 MICROSCOPIA CONFOCAL	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	45
5.1.1 (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (Citro-H)	45
5.1.2 (S)-1-bromo-3,7-dimetil-octano (Citro-Br).....	47
5.1.3 2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno (Flu-Citro)	49
5.1.4 Caracterização estruturais dos polímeros	50

5.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA.....	55
5.2.1 Influência do tratamento térmico nas propriedades fotofísicas.....	55
5.2.2 Influência do substrato nas propriedades fotofísicas.....	60
5.2.3 Espectroscopia de fluorescência.....	67
5.2.4 Considerações parciais	70
5.3 CÁLCULOS TEÓRICOS	71
5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	78
5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
5.4.2 Microscopia confocal	79
5.4.3 Considerações parciais	94
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	95
REFERÊNCIAS.....	96

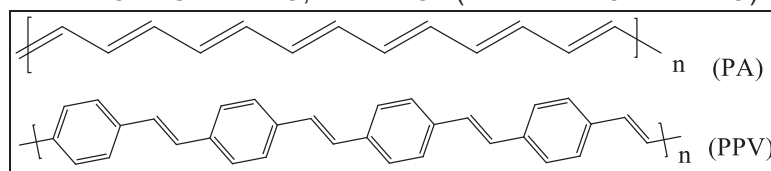
1 INTRODUÇÃO

Sistemas poliméricos tem sido tradicionalmente conhecidos como isolantes em inúmeras aplicações. Contudo, no final da década de 70, descobriu-se uma nova classe de polímeros que possuíam a capacidade de conduzir carga elétrica. Os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa constataram que o poliacetileno (PA), quando dopado com halogênios, apresentava condutividade elétrica elevada, comparada com os materiais orgânicos já conhecidos [1].

A revolucionária descoberta de plásticos capazes de conduzir carga foi agraciada com o prêmio Nobel em Química no ano de 2000 [2], chamando a atenção da comunidade científica, originando uma nova área de estudo.

Em 1990, destacou-se outra relevante descoberta sobre os polímeros conjugados. Pesquisadores da Universidade de Cambridge mostraram que o poli(p-fenilenovinileno) (PPV) poderia ser usado como camada ativa em um diodo emissor de luz, por possuir forte luminescência, facilidade de fabricação e emissão de luz verde-amarela [3]. As estruturas do PA e do PPV estão apresentadas na FIGURA 1.

FIGURA 1 - ESTRUTURAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS:
PA - POLIACETILENO, PPV - POLI(P-FENILENOVINILENO)



Fonte: A autora (2020).

Desta maneira, devido à combinação das características semicondutoras com as propriedades mecânicas dos plásticos (especialmente sua capacidade de formar filmes) nas áreas da química, eletroquímica, física e engenharia de materiais. O *design*, a síntese e a aplicação de sistemas poliméricos conjugados tornaram-se de grande interesse [4].

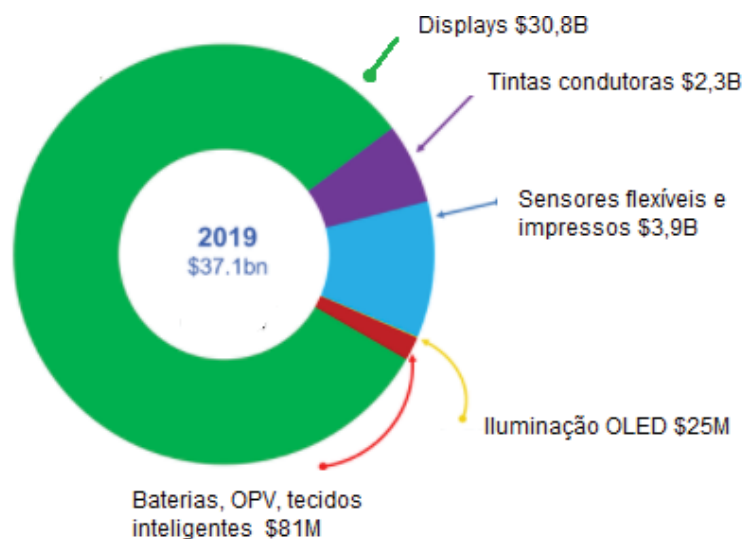
As propriedades dos polímeros dependem de diversos fatores, como o *gap* de energia entre o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), que deve possuir valores característicos de semicondutores. Fatores estruturais também devem ser levados em consideração, como a planaridade da cadeia polimérica (grandes torções podem interromper sua conjugação, dificultando a passagem dos elétrons) [5][6], suas estruturas macromoleculares e/ou supramoleculares, também exercem grande influência. Um outro fator é a presença de centros

quirais na cadeia polimérica, que podem conferir ao material propriedades anisotrópicas¹ passíveis de serem investigadas através de técnicas quiro-ópticas².

Entre as aplicações dos polímeros conjugados, pode-se citar diodos emissores de luz, *displays* orgânicos emissores de luz (OLED), transistor de efeito de campo orgânico (OFET) e dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), supercapacitores, entre outros [6][7][8][9].

Devido às inúmeras aplicações destes materiais, atuais e futuras, a área da eletrônica orgânica tem sido objeto de inúmeras pesquisas. A Figura 2 apresenta a distribuição dos investimentos mundiais no ano de 2019 e na Figura 3 consta a previsão até o ano de 2030. Estima-se que o investimento na área de eletrônica orgânica passará de 41 bilhões de dólares em 2020 para 74 bilhões de dólares até 2030, englobando OLEDs, biossensores impressos e tinta condutora impressa (para inúmeras aplicações, mas especialmente para fotovoltaicos). Por outro lado, eletrônicos flexíveis/esticáveis, baterias, sensores e capacitores são segmentos menores com grande potencial de crescimento [10] .

FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DO INVESTIMENTO EM ELETRÔNICA ORGÂNICA NO ANO DE 2019 POR ÁREAS DE APLICAÇÃO

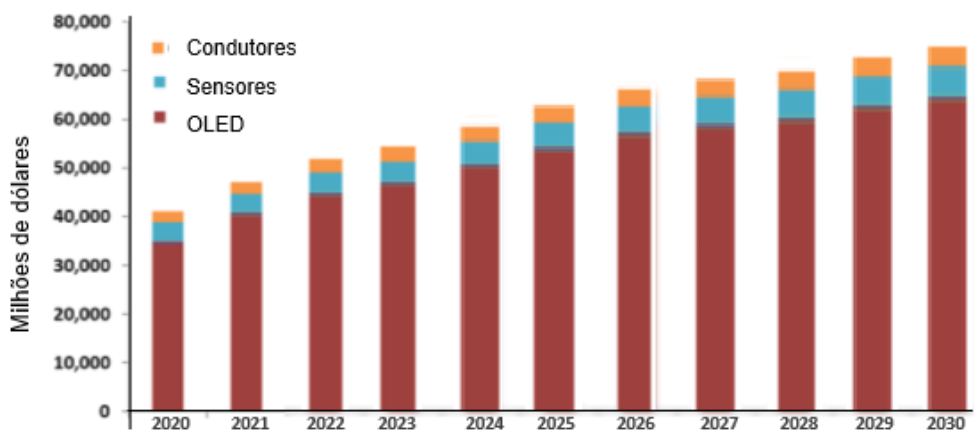


FONTE: Adaptada [10]

¹ A anisotropia é definida pela IUPAC como a propriedade de moléculas e materiais exibirem variações nas propriedades físicas (notadamente propriedades ópticas) ao longo de diferentes eixos moleculares [80].

² É definido pela IUPAC como um termo que se refere às técnicas ópticas (usando refração, absorção ou emissão de radiação anisotrópica) para investigar substâncias quirais, por exemplo, medidas de rotação óptica em um comprimento de onda fixo, dispersão rotatória óptica (ORD), dicroísmo circular (CD) e luminescência circularmente polarizada (CPL) [80].

FIGURA 3 – PREVISÃO DE INVESTIMENTO MUNDIAL EM ELETRÔNICA ORGÂNICA ATÉ O ANO DE 2030



FONTE: Adaptada[10]

Com o objetivo de contribuir com o desenvolvimento desta área no Brasil, há o Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) que congrega diversos grupos de pesquisa, do qual o Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa - LaPPS faz parte, distribuídos pelo país e trabalhando de forma multidisciplinar buscando o avanço da ciência e tecnologia em eletrônica orgânica [11].

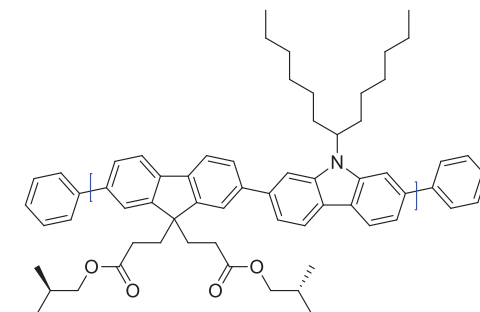
2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

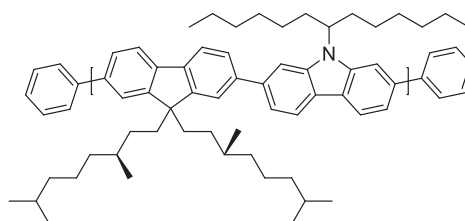
- Sintetizar, caracterizar e correlacionar estrutura, propriedades ópticas e morfológicas de polímeros conjugados derivados de fluoreno, a fim de investigar a indução de quiralidade em polímeros aquirais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

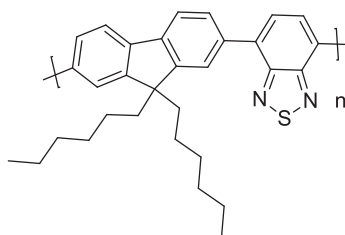
- Sintetizar os polímeros desejados através da policondensação de Suzuki;



Poli((9,9-di(S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i))) - LaPPS73



Poli((9-9-((S)-3,7-dimetilooctil)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i))) - LaPPS74



Poli((9,9-dihexil-fluoreno)-alt-benzo[1,2,5]tiadiazol) - LaPPS54

- Realizar a caracterização estrutural dos materiais;
- Preparar blendas com diferentes concentrações entre os polímeros;
- Realizar a caracterização fotofísica dos polímeros puros e das blendas;

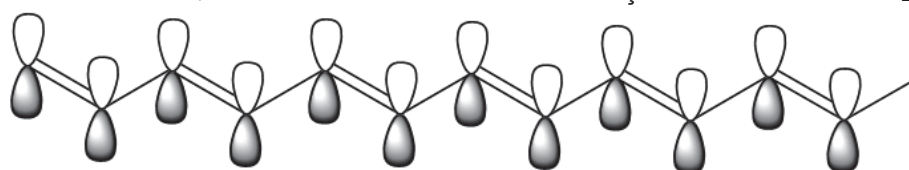
- Avaliar a influência da variação gradual da temperatura aplicada no tratamento térmico dos filmes poliméricos, frente à espectroscopia de absorção (UV-Vis) e à espectroscopia de dicroísmo circular (CD);
- Avaliar o efeito da variação do substrato nas propriedades ópticas dos polímeros e das blendas.
- Determinar o fator de dissimetria (g_{abs}) para cada polímero e blendas;
- Efetuar uma aproximação teórica para cada polímero e confrontá-la com os resultados experimentais;
- Propor estruturas geométricas dos polímeros baseados em resultados experimentais e teóricos;
- Avaliar a morfologia dos sistemas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

As características singulares dos polímeros conjugados são resultadas da alternância das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, que possuem hibridização sp^2 . Os orbitais p não hibridizados (p_z , perpendicular ao eixo de ligação) formam as ligações π deslocalizadas ao longo da cadeia polimérica [12], conforme esquema na FIGURA 4.

FIGURA 4 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DISPOSIÇÃO DOS ORBITAIS P_z



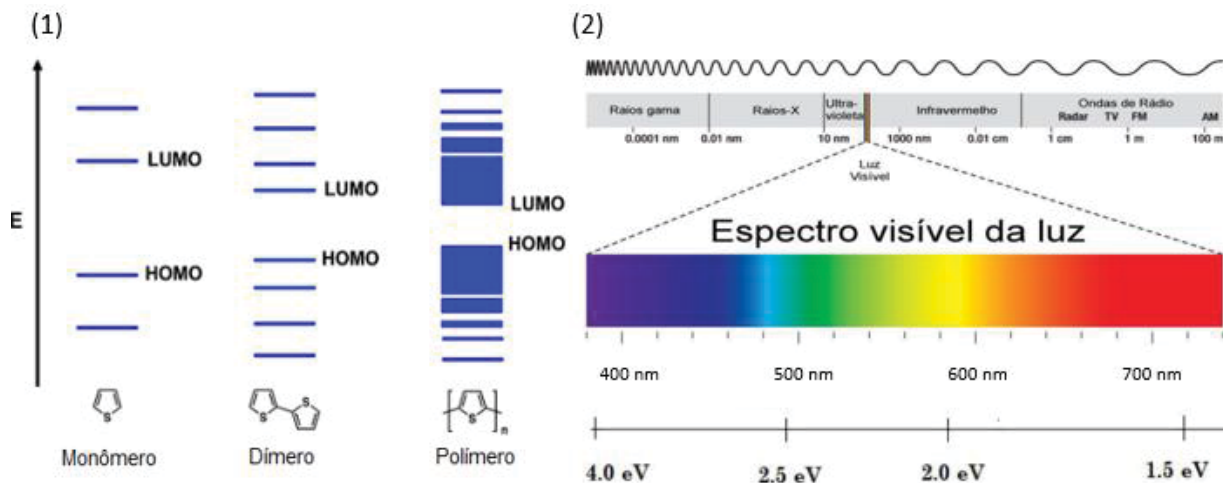
Fonte: A autora (2020).

A sucessiva sobreposição dos orbitais p_z originam orbitais moleculares π ligantes e antiligantes, formando uma estrutura de bandas semelhantes aos semicondutores inorgânicos [13], conforme ilustrado na FIGURA 5.

A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO corresponde ao *bandgap* ou banda proibida, conforme representado na FIGURA 5, o aumento da conjugação efetiva³ diminui a energia do *bandgap*, desta forma, a energia necessária para que ocorra transições eletrônicas também diminui. Para os polímeros conjugados, os valores de gap variam entre 1,5 a 4 eV, correspondendo a comprimentos de onda entre 370 a 890 nm, isto é, compreendendo toda a região da luz visível, respectivamente [12][14].

³ O comprimento de conjugação efetiva de uma cadeia polimérica é o ponto em que não há mais modificações das propriedades eletrônicas do polímero com a adição de mais monômeros na cadeia, isto é, mesmo com a sobreposição de mais orbitais " p_z ", as características eletrônicas continuam inalteradas [9][81].

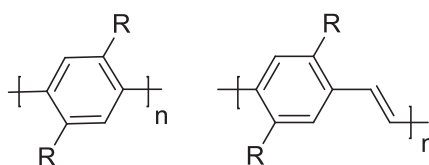
FIGURA 5 - (1) REPRESENTAÇÃO DA SOBREPOSIÇÃO DOS ORBITAIS P_z FORMANDO BANDAS DE ENERGIA. (2) ESPECTRO ELÉTROMAGNÉTICO DESTACANDO O COMPRIMENTO DE ONDA E A ENERGIA DA LUZ VISÍVEL



FONTE: (1) - [13] e (2) - [15] adaptadas.

Os primeiros polímeros conjugados de interesse foram o PA[1] e o PPV[3], contudo, devido à planaridade da cadeia e a formação de orbitais π ligantes e antiligantes, os materiais são empilhados e tornam-se insolúveis, dificultando seu processamento. Por este motivo, faz-se necessário realizar modificações químicas dos polímeros, para melhorar sua solubilidade. Uma alternativa é a substituição dos hidrogênios do anel aromático por grupamentos que dificultam o empilhamento, a fim de conferir maior solubilidade, conforme representado na FIGURA 6 [16].

FIGURA 6 - POLIFENILENOS (PPP) E POLI(FENILENO VINILENO) (PPV) RAMIFICADOS



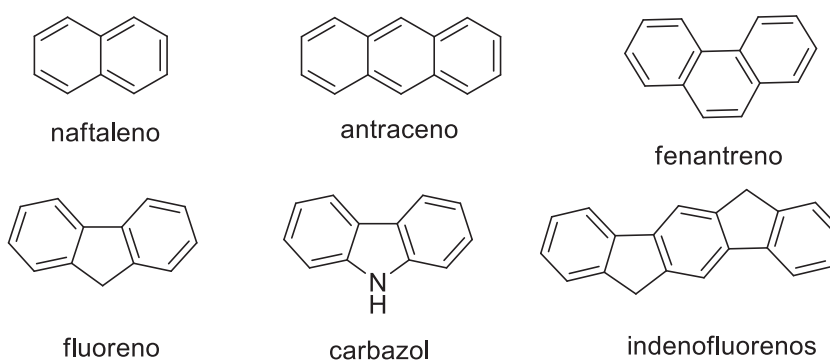
R = alquilas, alcoxilas

FONTE: A autora (2020).

As ramificações na cadeia principal proporcionam ao polímero maior solubilidade, mas inclui-se o fator de repulsão estérica entre as alquilas, que causam grandes torções na cadeia principal diminuindo significativamente o comprimento de conjugação efetiva, afetando diretamente as propriedades eletrônicas e ópticas, como por exemplo, alterando a região de absorção e emissão para o ultravioleta [16].

A fim de obter solubilidade e evitar a mudança das características ópticas, é possível a utilização de anéis condensados, como por exemplo: naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoreno, carbazol, indenofluorenos, (FIGURA 7) entre outros.

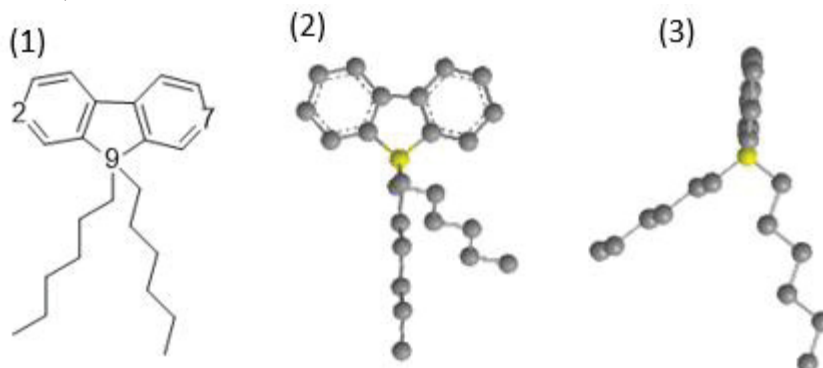
FIGURA 7 - ESTRUTURAS DE MONÔMEROS COM ANÉIS AROMÁTICOS CONDENSADOS COMUMENTE UTILIZADOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS



FONTE: A autora (2020).

O fluoreno é amplamente utilizado como monômero em reações de polimerização e copolimerização [17][18][19][20][21][22], apresenta características que se destacam dos demais, especialmente a presença de hidrogênios de caráter ácidos na posição 9 (carbono de hibridização sp^3), sendo possível realizar sua substituição por grupamentos para conferir solubilidade ao polímero. Além disto, as alquilas substituídas se posicionam fora do plano da cadeia principal, minimizando o impedimento estérico, facilitando as interações intermoleculares e sobreposição dos orbitais [23]. Para sua polimerização, realizam-se substituições nos hidrogênios dos carbonos 2 e 7, conforme aprestado na FIGURA 8.

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÕES DO 2,2 DIALQUILFLUORENO. (1) INDICAÇÃO DAS POSIÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO; (2) E (3) INDICAÇÃO ANGULAR RESSALTANDO AS POSIÇÕES DAS ALQUILAS LIGADAS AO CARBONO 9 FORA DO PLANO DA CADEIA



FONTE: A autora (2020).

Além disto, apresenta boa estabilidade térmica, química e oxidativa, altos coeficientes de absorção, boas propriedades de transporte de buracos, além de ser possível obter uma de

variedade de cores pela copolimerização com outros monômeros com diferentes valores de energia de HOMO e LUMO [23][24][25][26].

3.1.1 Blendas poliméricas

Uma blenda polimérica é constituída por uma mistura física de diferentes polímeros. Trata-se de uma opção econômica que dispensa etapas de síntese, uma vez que uma mistura de um polímero com outro de alto custo e desempenho, é capaz de amplificar ou modificar uma resposta de interesse [27].

As blendas são termodinamicamente desfavorecidas para a maioria dos pares poliméricos, visto que a mistura de dois materiais de alta massa molar gera uma pequena variação de entropia do sistema. Fatores que contribuam para uma diminuição na entalpia como interações intermoleculares, ligações dipolares, ligações de hidrogênio e, no caso de moléculas conjugadas, empilhamento π favorecem sua estabilidade [28]. No entanto, não é necessária a miscibilidade termodinâmica para que uma blenda seja útil. O desafio atual é a produção de blendas compatíveis compostas por materiais de alto desempenho, que apresentem propriedades superiores ou que mantenham suas propriedades (reduzindo custos), comparados com os polímeros isolados constituintes.

Além dos fatores associados à otimização do grau de mistura dos componentes, outros exercem influência determinante no comportamento de blendas constituídas por polímeros conjugados. A morfologia é um destes fatores, podendo-se citar, por exemplo, sistemas automontados (*self-assembled systems*) ou a estrutura quaternária de uma proteína, os quais apresentam propriedades singulares diretamente relacionadas à sua morfologia e estrutura supramolecular.

Acredita-se que a área de *self-assembly* tenha sido iniciada com os estudos sobre sistemas biológicos, como o DNA e o RNA, que levaram ao entendimento de que o reconhecimento mútuo entre segmentos moleculares, proveniente da presença de determinados átomos ou grupos funcionais, permitindo que eles se associem uns aos outros. Sistemas Langmuir-Blodgett tem sido também muito usados para auto-montagem de moléculas anfífilas [29]. Recentemente sistemas contendo centros quirais também tem recebido especial atenção nesta área [30][31].

3.1.2 Quiralidade e automontagem em polímeros

A quiralidade está presente em compostos essenciais para vida e para a matéria, como por exemplo: açúcares, enzimas, RNA, DNA, entre outros. Além disto, está presente em diferentes dimensões, desde níveis subatômicos, moleculares, supramoleculares, macroscópicos e até mesmo nas galáxias [32] [33].

A quiralidade supramolecular surge do arranjo espacial das moléculas. Embora a quiralidade supramolecular esteja fortemente relacionada à quiralidade molecular intrínseca, não é necessário que todos os componentes sejam quirais, sendo possível obter quiralidade supramolecular combinando moléculas quirais, quirais e aquirais ou exclusivamente moléculas aquirais [30][34]. Em vista disto, a quiralidade supramolecular é dependente do arranjo espacial. Contudo, a quiralidade molecular (presença de centro assimétrico) desempenha um papel importante na montagem de sistemas supramoleculares.

Para induzir a quiralidade em sistemas com componentes aquirais, é necessário que ocorram fortes interações intermoleculares, não covalentes entre os componentes, como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas, empilhamento π , entre outros. Em particular, estas interações podem ser utilizadas para realizar transferência de quiralidade no sistema [30][35][36]. A quiralidade supramolecular obtida a partir de materiais aquirais é altamente desejável, sendo possível evitar a síntese complexa e custosa de polímeros quirais.

A quiralidade supramolecular pode ser obtida de inúmeras formas, entre elas: fotoindução/foto irradiação [37][38], solvatação quiral [39][40] e auto-associação/automontagem [41].

Sistemas automontados quirais ocupam uma posição importante na pesquisa sobre quiralidade supramolecular em polímeros π -conjugados [30]. Estes possuem propriedades eletrônicas de grande interesse, além disto, possuem fortes interações não covalentes, oriundas do empilhamento π e tendo em vista que apresentam absorção na região do espectro visível, permite que seus processos de montagem possam ser caracterizados utilizando a espectroscopia de Dicroísmo Circular (CD) e outras observações morfológicas.

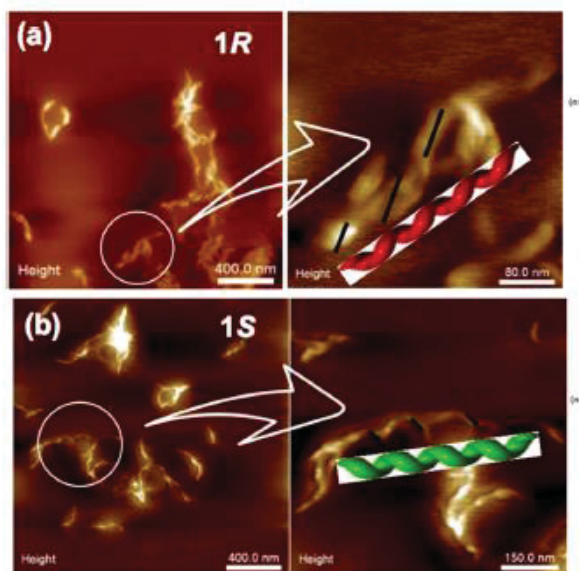
A espectroscopia dicroísmo circular é uma das técnicas utilizadas para identificar e medir a atividade óptica de moléculas. Consiste na medida da absorção diferencial da luz circularmente polarizada para a direita e esquerda, ou seja, quando a luz atravessa uma substância opticamente ativa, ocorre a absorção diferencial entre a luz polarizada direita (ϵ_r) e esquerda (ϵ_l), a diferença entre as energias ($\Delta\epsilon$) é o chamado dicroísmo circular (Equação 1). O CD foi desenvolvido para o estudo de quiralidade molecular, entretanto, verificou-se que a técnica é útil para detecção de sistemas supramoleculares.

O CD está fortemente relacionado com o respectivo espectro de absorção [42]. Assim, se a molécula não possui cromóforos ou a absorção está fora da região de varredura, ou ainda, possui grande espalhamento de luz, não haverá sinal no espectro de dicroísmo. Comumente utiliza-se o espectro de absorção no UV em conjunto ao espectro de CD (para excluir efeitos da concentração ou espessura do filme no caso de medidas no estado sólido), e a relação entre os dois origina o fator de dissimetria de absorção (g_{abs}), conforme Equação 2, em que A_L e A_R representam absorção circularmente polarizada para a esquerda e direita, respectivamente.

$$g_{abs} = \frac{CD}{(A_L + A_R)} \quad [42] \quad (2)$$

Polímeros quirais podem assumir inúmeras conformações, entre elas destacam-se as estruturas helicoidais que são amplamente conhecidas como estruturas que apresentam atividade óptica. As hélices podem ser formadas tanto no sentido horário (positivas - P) ou em sentido anti-horário (negativas - M), conforme verificado por Zhao e colaboradores (FIGURA 9), onde as estruturas são oriundas da interação entre o polímero aquiral e um solvente quiral formando uma estrutura com quiralidade supramolecular [40].

FIGURA 9 - IMAGENS DE AFM DE POLIFLUORENO AUTOMONTADOS A -20°C. EM (A) INDUZIDO POR R-LIMONENO, EM (B) POR (S)-LIMONENO, ORIGINANDO HÉLICES ESQUERDAS E DIREITAS

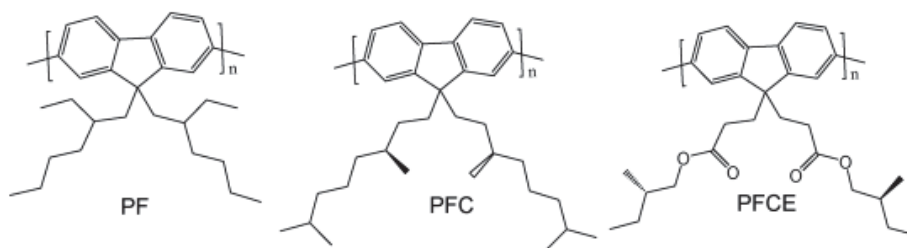


Fonte: [40]

Em sistemas racêmicos ambos sentidos de rotação podem ocorrer com iguais probabilidades, assim não apresentam sinal de rotação óptica. Quando o sistema investigado apresenta um excesso entre confôrmeros P ou M (oriundos da presença de um centro quiral no meio), é caracterizada uma absorção preferencial em um dos sentidos, tornando possível a detecção da espectroscopia de CD [43].

Contudo, as hélices são apenas um tipo de morfologia que apresenta sinal no dicroísmo circular, outras estruturas ativas são comumente encontradas. Em trabalho realizado no LaPPS, com a finalidade de verificar as propriedades quiro-ópticas e morfológicas, foram investigadas blends poliméricas quirais/racêmicos, de polifluoreno e polifluoreno-quiral (PF/ PFC) e de polifluoreno e polifluoreno-quiral-éster (PF/ PFCE), cujas estruturas são apresentadas na FIGURA 10.

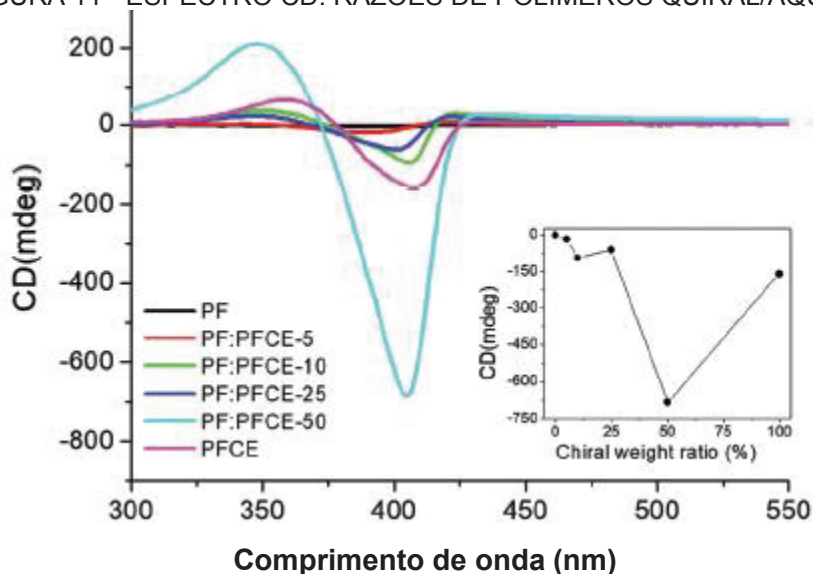
FIGURA 10 - ESTRUTURA DOS POLÍMEROS INVESTIGADOS



FONTE:[44].

As análises dos filmes por CD mostraram que para a blenda composta por PF/PFCE (racêmico/quiral), a razão 50% (m/m) apresenta uma amplificação do sinal quando comparada aos polímeros enantioméricamente puros isolados, conforme espectro apresentado na FIGURA 11. A linha azul representa a mistura de polímeros racêmico/quiral, conforme linha preta (100% racêmico) e linha roxa (100% quiral). O gráfico ao lado resume a intensidade do CD frente à porcentagem de quiral [43].

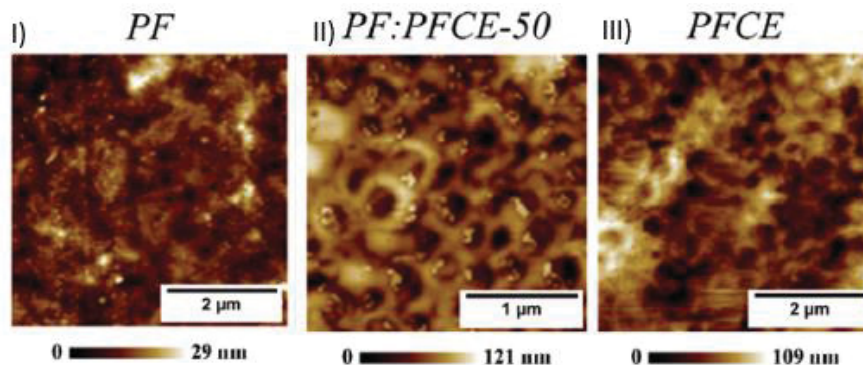
FIGURA 11 - ESPECTRO CD: RAZÕES DE POLÍMEROS QUIRAL/AQUIRAL



FONTE: Adaptada [44].

Para compreender melhor este fenômeno, investigou-se a morfologia das blendas poliméricas com microscopia de força atômica (AFM), FIGURA 12, onde constatou-se que os polímeros puros apresentam organizações diferentes (I e III) e uma terceira morfologia (semelhante a anéis) é verificada para as blendas (II) [44].

FIGURA 12 - IMAGENS DE AFM DE BLENDA DEPOSITADAS POR *SPIN-COATER*

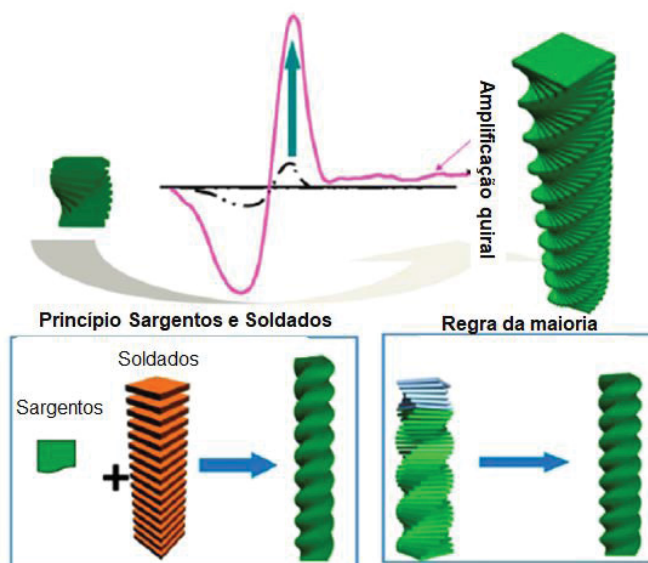


FONTE: Adaptada [44] .

Numa mistura, a atividade óptica pode ser alterada, amplificada ou diminuída. Quando há fortes interações entre os componentes, dois principais fenômenos podem ser observados para amplificar a quiralidade. Quando uma pequena fração do material quiral inicial induz a anisotropia em uma matriz aquiral, estratégia é chamada de princípio de sargentos e soldados. De outro modo, é possível utilizar um excesso enantiomérico na mistura, amplificando a quiralidade, chamado regra da maioria [7][30][35] [45].

A FIGURA 13 ilustra o funcionamento dos fenômenos para amplificação de quiralidade, onde no centro é apresentado um espectro de CD, a linha preta representa o sinal do polímero puro, enquanto a linha rosa apresenta a amplificação de quiralidade causada pelo princípio de sargentos e soldados. Isto é, uma pequena porção da amostra possui centro quiral e induz a organização de todo o sistema. No quadro abaixo é apresentado um esquema comparativo entre o princípio de sargentos e soldados e regra da maioria.

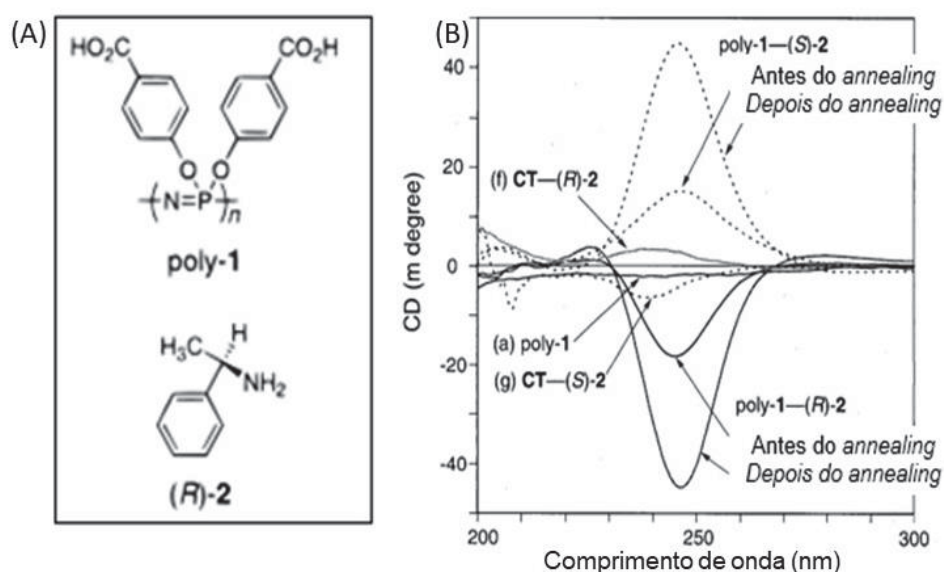
FIGURA 13 - ILUSTRAÇÃO DE INDUÇÃO DE QUIRALIDADE, ATRAVÉS DO PRINCÍPIO DE SARGENTOS E SOLDADOS E REGRA DA MAIORIA.



FONTE: Adaptada [30].

No ano de 2000, a indução de quiralidade foi observada a partir de compostos quirais em polímeros aquirais. Neste estudo, foram utilizadas aminas quirais como indutores (R)-2, junto com polifosfazenos aquirais, poly-1, que adquiriram conformação helicoidal em um sentido preferencial de rotação e apresentou sinal no espectro de CD, que apresenta intensidade dependente do tratamento térmico (*annealing*) [34].

FIGURA 14 – AMPLIFICAÇÃO DE QUIRALIDADE- EM (A) ESTRUTURA DO POLÍMERO AQUIRAL E INDUTOR QUIRAL. EM (B) ESPECTRO DE CD MOSTRANDO A ROTAÇÃO PREFERENCIAL DA HÉLICE- EM FILME, COM TRATAMENTO TÉRMICO A 65°C POR 2 HORAS

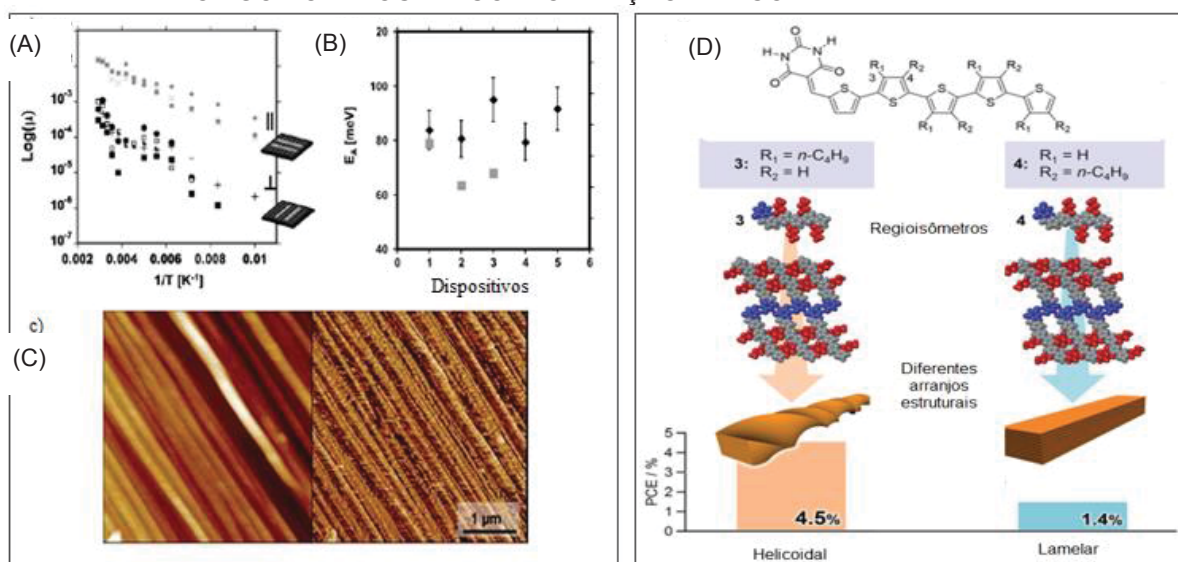


FONTE: Adaptado [34].

Da mesma forma, interações não covalentes entre outros polímeros e oligômeros com moléculas quirais e a presença de estruturas helicoidais foram verificadas [46][47][48].

Além dos efeitos ópticos observados nos materiais, a anisotropia de um filme polimérico influencia no seu transporte de cargas. Observou-se que a mobilidade eletrônica foi condicionada pela orientação do filme polimérico, observando as imagens de AFM, FIGURA 15 – (C) e pelas curvas da mobilidade vs $1/T$ (T = temperatura), FIGURA 15 – (A) [49]. Este fenômeno mostra a grande importância de conhecer e organizar a morfologia de filmes poliméricos para aplicação em dispositivos eletrônicos.

FIGURA 15 - EM A) MOBILIDADE ELETRÔNICA EM DIFERENTES TEMPERATURAS, EM CINZA PARALELO E EM PRETO PERPENDICULAR. B) ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DIFERENTES DISPOSITIVOS. C) IMAGENS DE AFM - FILMES FINOS DE P3HT. D) REPRESENTAÇÃO DE OLIGOTIOFENOS EM CONFORMAÇÃO HELICOIDAL E LAMELAR



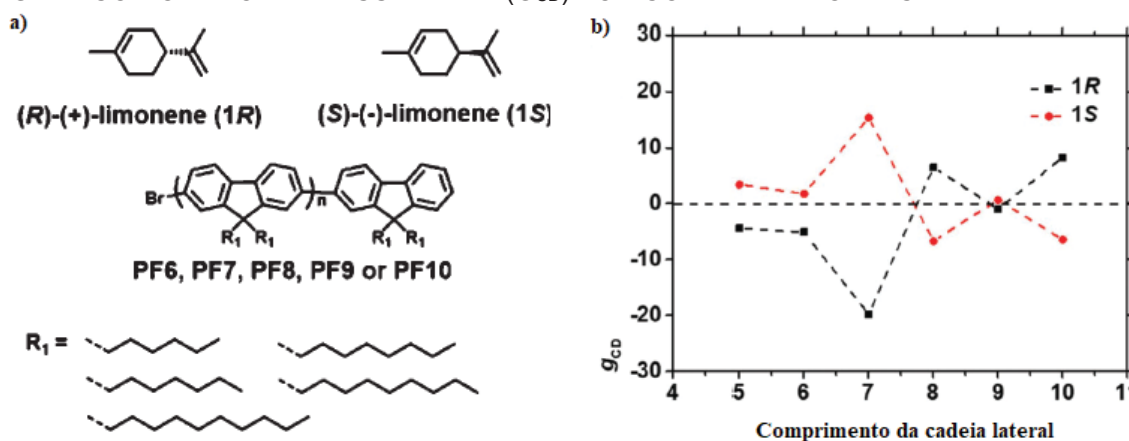
FONTE: Adaptada(a, b, c) [49] (d) [50].

Em estudo recente, observou-se que regioisômeros de politiofenos podem apresentar diferentes arranjos estruturais conforme a posição das alquilas (representado como R na Figura 15 – (D)). Quando aplicados em um dispositivo orgânico fotovoltaico, a conformação helicoidal apresenta uma eficiência três vezes maior que a conformação lamelar, determinado pela eficiência de conversão de energia (PCE). Novamente a morfologia e a automontagem do polímero influenciaram a eficiência do dispositivo.

Para produzir estruturas supramoleculares quirais a partir de polímeros conjugados, é importante introduzir elementos quirais no sistema, o que pode ser feito através de substituições de grupos funcionais na cadeia principal ou nos grupos laterais. Além disso, as propriedades do solvente, a temperatura e até mesmo os fatores como luz, calor, campos magnéticos entre outros, têm uma influência significativa na morfologia final dos sistemas [30].

Com relação à influência dos grupos laterais, investigou-se o tamanho da cadeia lateral na automontagem, utilizando polifluorenos aquirais e o limoneno como agente indutor. O sistema apresentou variação no fator de dissimetria em função do comprimento da alquila ligada ao polímero, variando de 6 a 10 átomos de carbono. A FIGURA 16 apresenta o comportamento quiro-óptico observado em função dos diferentes comprimentos de alquila dos polifluorenos sintetizados.

FIGURA 16 – A) ESTRUTURA DOS POLÍMEROS E AGENTES INDUTORES UTILIZADOS. B) GRÁFICO DO FATOR DE DISSIMETRIA (G_{CD}) POR COMPRIMENTO DA CADEIA LATERAL



FONTE: Adaptada [51].

A relação da anisotropia do filme polimérico com a mobilidade eletrônica é de primordial interesse, visto que sua organização é determinante no transporte dos portadores de carga. Este parâmetro é importante na caracterização elétrica de polímeros, e é influenciado pela morfologia do sistema, pela quantidade de elétrons disponíveis e pela arquitetura da camada ativa do dispositivo, entre outros [52].

O presente estudo propõe realizar a síntese de polímeros conjugados, sendo quirais e aquirais, preparar blendas com o objetivo de investigar a amplificação de quiralidade no comportamento óptico e morfológico dos sistemas, fatores fundamentais para inúmeras aplicações optoeletrônicas.

As estruturas escolhidas levaram em consideração as estruturas químicas que possibilitam interações intermoleculares. Sendo elas ligações hidrogênio, dipolo-dipolo e empilhamento π . Além disto, fogem da ideia de serem polímeros com cadeias principais e/ou alquilas semelhantes, para avaliar a interação entre diferentes estruturas químicas.

O polímeros quirais escolhidos foram copolímeros alternados de fluoreno e carbazol, tendo o carbono assimétrico nas alquilas substituintes no C9 do grupo fluoreno, sendo eles:

Poli((9,9-di(S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i))) – **LaPPS73**; Poli((9,9-di(S)-3,7-dimetiloctano -fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i))) - **LaPPS 74** que diferem nas suas ramificações, sendo o primeiro com grupamentos ester e o segundo hidrocarboneto. O polímero aquiral foi o copolímero fluoreno e benzotiadiazol: Poli((9,9-dihexil-fluoreno)-alt-benzo[1,2,5]tiadiazol) - **LaPPS54**.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes S-(-)- β -Citronelol (99%), Pd/C (10% superfície ativa em carbono), 2,7-dibromofluoreno (97%), bromobenzeno (99%), ácido benzenoborônico (95%), 9,9-dihexilfluoreno-2,7-diborônico ácido bis(1,3propanodiol ester) (97%), trifenilfosfina (99%), 4,7-bibromo-benzo[1,2,5]tiadiazol (95%), tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (99%) foram adquiridos pela Sigma Aldrich.

O monômero 2,7-bis(4,4',5,5'-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-((S)-2 metilbutilpropanoato))fluoreno foi sintetizado em trabalho anterior [36].

Os reagentes carbonato de potássio (P.A.) e hidróxido de sódio (P.A.) foram adquiridos pela Alphatec e sulfato de magnésio anidro (P.A.) foi adquirido pela Biotec.

Os solventes hexano, diclorometano, clorofórmio, acetona, álcool isopropílico e acetato de etila foram adquiridos pela Neon. O solvente tolueno foi adquirido pela Sigma Aldrich, tratado com 10% de ácido sulfúrico, extraído com água e seco com sulfato de magnésio anidro.

A sílica utilizada para as colunas cromatografias foi adquirida pela Sigma Aldrich com tamanho de poro de 60 angstrom e tamanho de partícula de 200-400 mesh.

Para acompanhamento de reação por cromatografia em camada delgada, utilizou-se sílica gel em folhas de alumínio, adquiridas pela Sigma Aldrich.

4.2 EQUIPAMENTOS

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN), foram realizadas no espectrômetro Bruker Advance II 200 MHz, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano (TMS) 0,5 % como referência (Departamento de Química - UFPR). Os dados obtidos foram analisados no software TopSpin (Bruker).

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas no Espectrofotômetro de infravermelho Bruker Vertex 70, em pastilhas de KBr (Laboratório Multiusuário, Departamento de Química – UFPR).

As massas molares dos polímeros foram estimadas por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) usando o equipamento Agilent 1100 com detector de índice de refração e injetor manual Rheodyne com loop de 50 microlitros. Eluente THF com fluxo de 1 mL.min⁻¹ a 35 °C. Colunas Waters HR 5, HR4, HR3 e 500A em série. Padrões de poliestireno entre 6 e 156 mil

g/mol (12 padrões). Amostra filtrada em membranas de PTFE hidrofílico de 0,45 microns imediatamente antes da injeção. Concentração das soluções: aproximadamente 1 mg.mL⁻¹.

As análises de absorção no UV e dicroísmo circular (CD) foram realizadas simultaneamente no espectrofotômetro JASCO-1500, com fluxo de N₂ e temperatura controlada de 20 °C (Departamento de Bioquímica - UFPR).

As análises de emissão foram realizadas no espectrofluorímetro Shimadzu RF - 5301PC (Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) – UFPR).

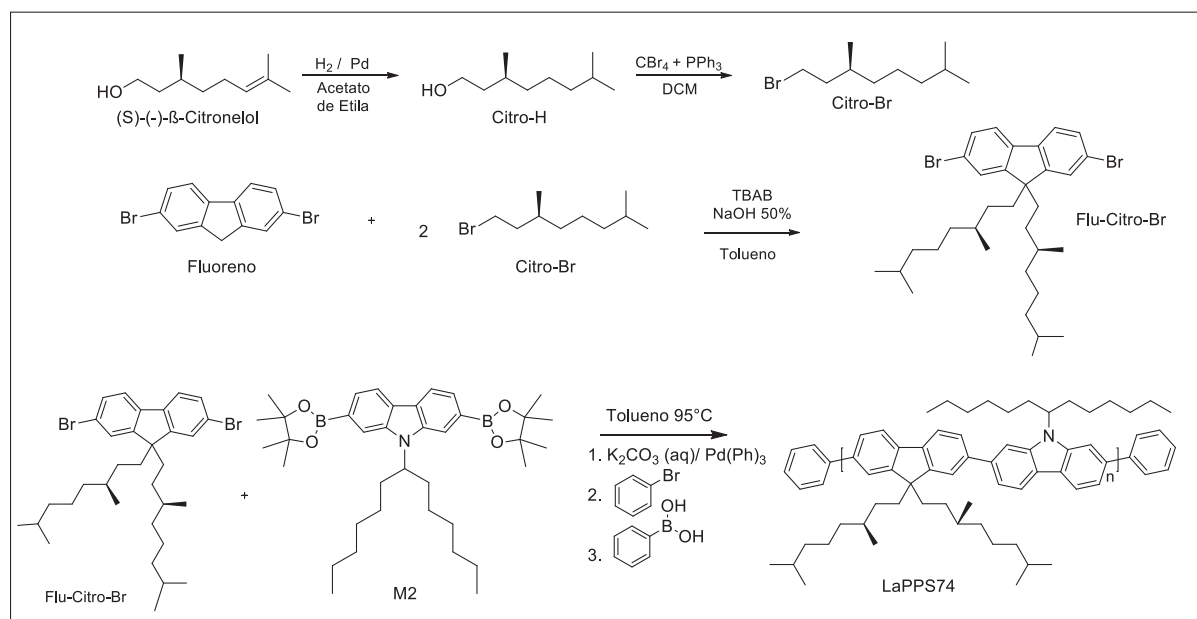
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Microscópio TESCAN VEGA3 LMU (Centro de Microscopia Eletrônica – CME UFPR).

As análises de microscopia confocal foram realizadas no microscópio Confocal A1R MP+ Nikon com laser de excitação em 405 nm (Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência, Departamento de Ciências Biológicas – UFPR).

4.3 EXPERIMENTAL

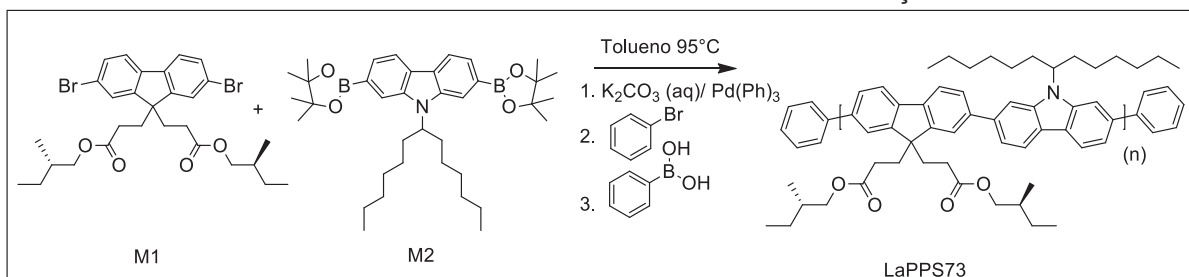
A primeira etapa de síntese consiste na modificação do (S)-(-)-β-Citronelol (comercial) para alquilação do 2,7-dibromofluoreno (comercial). A rota sintética está descrita na FIGURA 17. Inicialmente realiza-se a hidrogenação da dupla ligação do citronelol, em seguida a substituição do grupamento OH pelo bromo, para então sua alquilação no fluoreno, que será utilizado como monômero para polimerização.

FIGURA 17 - ROTAS DE SÍNTESE DA PRIMEIRA ETAPA – MODIFICAÇÃO DO CITRONELOL E POLIMERIZAÇÃO DO LAPPS74



A segunda etapa de síntese consiste na polimerização do monômero 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutil propanoato))fluoreno – M1 (obtido em trabalho anterior do grupo [53]) com o monômero comercial 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol - M2 pelo acoplamento de Suzuki, conforme representado na FIGURA 18

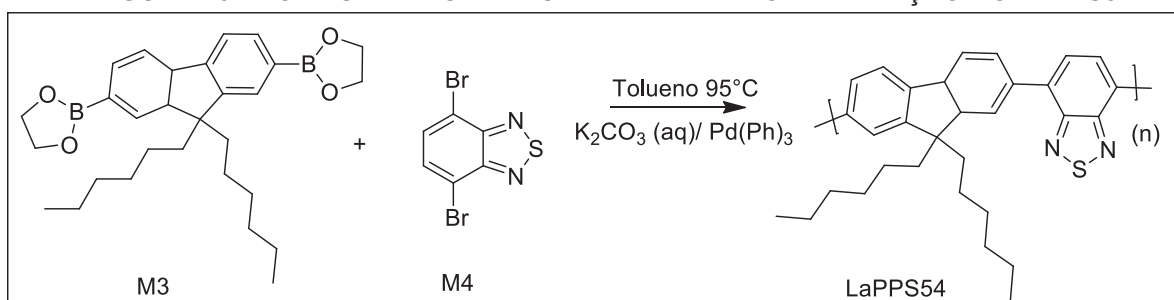
FIGURA 18 - ROTA SINTÉTICA SEGUNDA ETAPA – POLIMERIZAÇÃO DO LaPPS73



O objetivo da síntese do LaPPS73 e do LaPPS74 consiste em verificar a influência dos dois diferentes grupos funcionais nas alquilas (éster e hidrocarboneto) nas características morfológicas, elétricas e ópticas das blendas poliméricas.

A terceira etapa de síntese consiste na polimerização por acoplamento de Suzuki do LaPPS54 (aquiral), a partir dos monômeros comerciais 9-dihexylfluoreno-2,7-diborônico ácido (M3) (250 mg, 0,50 mmol), 4,7-dibromo-benzo[1,2,5]tiadiazol (M4). A rota sintética está representada na FIGURA 19.

FIGURA 19 - ROTA SINTÉTICA TERCEIRA ETAPA – POLIMERIZAÇÃO DO LPPS54



Os procedimentos detalhados são descritos nas próximas seções.

4.3.1 (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (Citro-H)

1ª tentativa (falha): Adicionou-se S-(-)-β-Citronelol (4,5 mL, 24,7 mmol), hexano (5 mL) e catalisador Pd/C (40 mg) no reator de hidrogenação, sob 5 atm de pressão de H₂ por 24 horas (até não haver mais variação de pressão). Após, o produto foi filtrado e rotaevaporado [54].

2ª tentativa: Adicionou-se S-(-)- β -Citronelol (10 mL, 54,8 mmol), acetado de etila bidestilado (10 mL) e catalisador Pd/C (280 mg, 2,74 mmol) no reator de hidrogenação, sob 4 atm de pressão de H₂ por 5 horas (até não haver mais variação de pressão). Após, o produto foi filtrado e rotaevaporado.

4.3.2 (S)-1-bromo-3,7-dimetil-octano (Citro-Br)

Prepararam-se duas soluções: na solução 1 utilizou-se diclorometano (19 mL) e 2,55 g de tetrabromometano (2,55 g, 7,69 mmol) e (S)-3,7-dimetil-octan-1-ol (1,16 g, 7,33 mmol). A solução 2 foi preparada em banho de gelo, utilizando diclorometano (6,5 mL) e trifenilfosfina (2,515 g, 9,59 mmol). A solução 2 foi adicionada à solução 1 gota a gota. Após adição, a reação apresentou cor laranja, permanecendo sob agitação por 3 horas em temperatura ambiente, sendo acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD). O produto da reação foi rotaevaporado e purificado em coluna, utilizando sílica como fase estacionária e acetato de etila como fase móvel [55].

4.3.3 2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetil-octil)-9H-fluoreno (Flu-Citro-Br)

Em um balão, adicionou-se 2,7-dibromofluoreno (965 mg, 2,89 mmol), brometo de tetrabutilamônio - TBAB (40 mg) e 20 mL de tolueno sob agitação e atmosfera de argônio. Após 30 minutos, adicionou-se 10 mL de solução aquosa 50% (m/m) de NaOH, então solução apresentou coloração alaranjada, devido à desprotonação do fluoreno. Após 60 minutos, adicionou-se (S)-1-bromo-3,7-dimetil-octano (Citro-Br) na proporção 2,5:1 (1,60 g, 7,3 mmol) gota a gota à mistura, deixando o meio reacional sob agitação à 25 °C por 24 h. O produto da reação foi extraído e purificado por coluna cromatográfica com fase móvel diclorometano/hexano 3:7 e fase estacionária sílica.

4.3.4 Poli((9,9-di((S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-il))) (LaPPS73)

Em um balão de gargalo alto, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-((S)-2-metilbutilpropanoato))fluoreno (M1) (250 mg, 0,41 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol (M2) (254,1 mg, 0,41 mmol), (84,1 mg, 0,24 mmol), solução 2 mol/L de K₂CO₃ (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado. A reação foi mantida sob agitação vigorosa por 3 dias a 95 °C.

Com o objetivo de remover os grupos funcionais das pontas das cadeias poliméricas, adicionou-se bromobenzeno (31 mg, 0,2 mmol) mantendo por agitação por 2 horas e então adicionou-se ácido benzenoborônico (48,8 g, 0,4 mmol), mantendo o sistema sob agitação por mais 2 horas. Após, o produto foi extraído com clorofórmio e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. Em seguida, o solvente foi removido até o mínimo de solubilidade e vertido em metanol. O produto precipitado foi filtrado e purificado por Soxhlet, utilizando metanol em refluxo.

4.3.5 Poli((9,9-dihexil-fluoreno)-alt-benzo[1,2,5]tiadiazol) (LaPPS54)

Em um balão de gargalo alto, dihexilfluoreno-2,7-diborônico ácido bis(1,3propanodiol ester) (97%) (M3) (250 mg, 0,50 mmol), 4,7-Dibromo-benzo[1,2,5]thiadiazole (M4) (146,3 mg, 0,50 mmol), solução 2 mol/L de K_2CO_3 (12 mL) e 36 mL de tolueno foram adicionados sob atmosfera de argônio. Após 30 minutos de agitação, tetrakis-(trifenilfosfina)paládio (0) (20 mg, 0,017 mmol) foi rapidamente adicionado. A reação foi mantida sob agitação vigorosa por 3 dias a 95°C. Após, o produto foi extraído com clorofórmio e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. Em seguida, o solvente foi removido até o mínimo onde a reação permanecia solúvel e vertido em metanol. O produto precipitado foi filtrado e purificado por Soxhlet, utilizando metanol em refluxo.

4.4 PREPARO DAS BLENDAIS

Inicialmente foram preparadas soluções de cada material na mesma concentração (10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) utilizando a mistura de solventes clorofórmio/clorobenzeno (9:1) e então as misturas foram feitas utilizando o volume como referência.

O LaPPS73 foi utilizado como agente indutor de quiralidade no sistema, conforme o princípio de sargentos e soldados, com o objetivo de que este, por possuir centro quiral, atuasse como sargento.

Assim, para preparar as blendas, variou-se a porcentagem do LaPPS73 de 5% a 50%, em massa. Por exemplo, para o preparo de 500 μL uma blenda a 5%, misturou-se 25 μL da solução do LaPPS73 (10 mg/mL) com 475 μL da solução do polímero aquiral que irá atuar como soldado no sistema (LaPPS54 10 mg/mL). A solução resultante foi mantida sob agitação por 2 horas.

As demais porcentagens com os volumes utilizados estão descritas na TABELA 1, para o preparo de 500 μL da solução final, também é mostrado o código atribuído a cada uma das blendas.

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DOS VOLUMES UTILIZADOS NO PREPARO DAS BLENDA, PARA 500 μL DE SOLUÇÃO

Polímero	LaPPS73	LaPPS54
Nome	[10mg/mL] (μL)	[10mg/mL] (μL)
B05	25	475
B10	50	450
B25	125	375
B50	250	250

FONTE: A Autora (2020).

4.5 PREPARO DOS FILMES

Todas as medidas foram realizadas no estado sólido. O procedimento de limpeza nas lâminas (ITO e vidro) foi o mesmo para todas as amostras. Para as medidas fotofísicas as lâminas de microscopia foram cortadas em tamanho 2x1 cm. Empregou-se lâminas inteiras para as medidas de microscopia confocal.

4.5.1 Limpeza dos substratos

As lâminas de vidro foram lavadas com esponja e detergente comum, enxaguadas em água corrente e submetidos a ultrassom por 15 min com cada solvente, primeiro com acetona, seguido por álcool isopropílico e por fim água destilada.

Em seguida ficaram em estufa para secagem por 24h na temperatura de 110 °C.

4.5.2 Deposição dos filmes

Todas as deposições dos filmes (medidas fotofísicas, MEV e microscopia confocal) foram realizadas por rotação (*spin-coating*) com velocidade de 1500 rpm por um minuto, utilizando 100 μL de solução. O processo de deposição consiste em pingar a solução em estudo sobre o substrato e imediatamente submetê-lo a rotação controlada. Durante o processo ocorre a secagem do solvente e a cobertura do substrato com o filme polimérico.

A solução foi preparada com a concentração 10 mg mL⁻¹ de polímero utilizando como solvente a mistura 9:1 clorofórmio/ clorobenzeno (o motivo do uso da mistura é para uma deposição mais uniforme, uma vez que o clorobenzeno tem maior ponto de ebulição, dessa forma possui uma secagem mais lenta).

4.5.3 Tratamento térmico

Todos os tratamentos térmicos foram realizados em estufa a 120 °C por duas horas.

4.6 CÁLCULOS TEÓRICOS

As estruturas otimizadas de estado fundamental foram calculadas de acordo com a teoria do funcional de densidade (DFT), usando o funcional (B3LYP)[56] com função de base 6-311g(d,p), como implementado no programa Gaussian 2009 [57][58]. Para os cálculos de espectro de dicroísmo circular foi utilizado DFT dependente do tempo(TD-DFT), após a etapa de otimização.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para aquisição das imagens de MEV, os filmes foram preparados em lâminas de ITO cortadas com o tamanho 2 x 1 cm, submetidos a limpeza, deposição e tratamento térmico, descritos nos tópicos anteriores.

No momento da análise, o filme foi posicionado sobre o suporte de microscopia e colado com fita condutora de carbono.

4.8 MICROSCOPIA CONFOCAL

Para aquisição das imagens de microscopia confocal, os filmes foram preparados em lâminas de microscopia, submetidos a limpeza, deposição e tratamento térmico descritos nos tópicos anteriores.

No equipamento utilizado, é necessário recobrir a superfície do material a ser analisado, uma vez que o microscópio encosta nas amostras para melhores ampliações. Esta proteção foi realizada utilizando lamínulas de vidro sobre o filme e coladas com esmalte nas laterais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

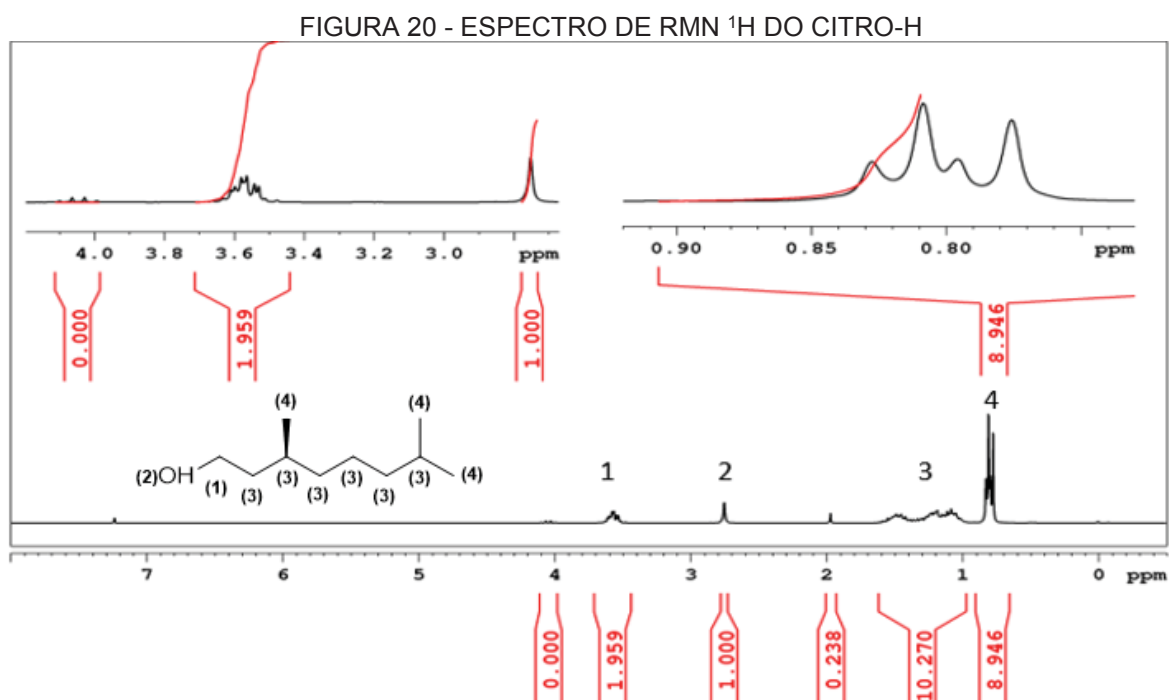
5.1.1 (S)-3,7-dimetiloctan-1-ol (Citro-H)

1ª tentativa: Após caracterização estrutural verificou-se que a reação não havia acontecido, após discussão com a equipe levantaram-se algumas possibilidades. A bibliografia utilizada como referência não apresentou tratamento do solvente, que pode acarretar no envenenamento do catalisador. A quantidade de catalisador também foi discutida, concluindo que seria utilizado 5% em mol na próxima tentativa.

2ª tentativa: A reação iniciou com 60 libras de pressão de H_2 (4 atm). Durante o curso da reação esta pressão diminuiu até 52 libras, devido ao consumo de hidrogênio, mantendo-se constante por mais 3 horas, então o produto foi filtrado, rotaevaporado e caracterizado.

Para hidrogenação de alcenos, inicialmente as moléculas de hidrogênio reagem com a superfície do catalisador. A ligação σ do gás hidrogênio é quebrada e são formadas duas ligações fracas paládio-hidrogênio. A nuvem π do citronelol também reage com a superfície do catalisador, formando duas ligações carbono-paládio. Por fim, os átomos de hidrogênio são transferidos da superfície do metal para o carbono, formando um carbono saturado [59].

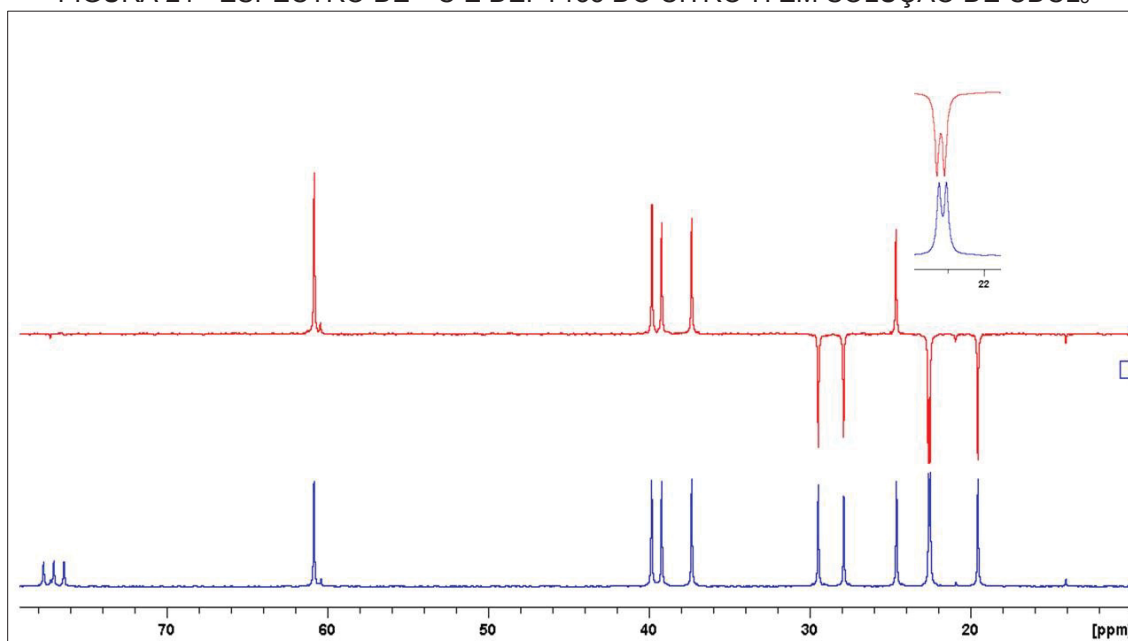
Para caracterização do produto formado, foram feitas análise de RMN de 1H , ^{13}C DEPT135 apresentados nas FIGURAS 20 e 21.



Utilizou-se o singlete com deslocamento químico em 2,75 ppm, que corresponde ao hidrogênio do álcool para calibração da integral, atribuindo sua área para 1 **(2)**. O quarteto em 4,04 ppm, bem como o singlete em 1,97 ppm, correspondem ao acetato de etila [60] que foi utilizado como solvente na hidrogenação, isto também pode ser verificado na proporção de sua integral. O sinal em 3,58 ppm corresponde aos átomos de hidrogênios vizinhos ao grupo OH, que acoplam com 2 hidrogênios, resultando em um tripleto, similarmente, acopla à longa distância com o hidrogênio do álcool, tendo uma menor constante de acoplamento, resultando em um triplodublete **(1)**. O multipletto de 1 a 1,6 ppm corresponde aos 10 hidrogênios alifáticos, que possuem deslocamentos químicos bastante semelhantes **(3)**.

Por fim, tem-se dois dupletos sobrepostos, que correspondem às 3 metilas (todas acoplam com 1 hidrogênio vizinho), o mais intenso corresponde às metilas da extremidade, integrando para 9 **(4)**.

FIGURA 21 - ESPECTRO DE ^{13}C E DEPT135 DO CITRO-H EM SOLUÇÃO DE CDCl_3

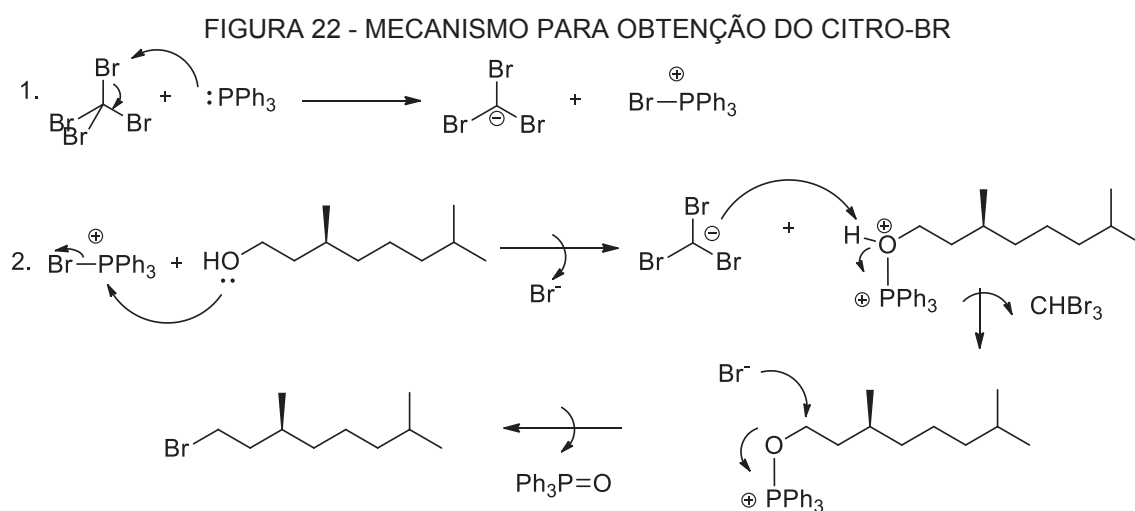


No espectro do DEPT135 os sinais referentes a CH_2 estão para cima e CH_3 e CH para baixo, enquanto carbonos quaternários não aparecem no espectro. O átomo de carbono mais deslocado (60 ppm) corresponde ao carbono vizinho a hidroxila, os três sinais na região de 36 a 40 ppm e o último em 24 ppm correspondem aos 5 CH_2 presentes na molécula. A molécula apresenta 3 metilas, que possuem menor deslocamento químico e sinal no DEPT para baixo (20 ppm, 22,5 ppm e 22,6 ppm), as duas metilas da extremidade da cadeia são bastante semelhantes e estão bem próximas no espectro, conforme mostrado na ampliação. Os últimos 2 sinais (28 ppm e 30 ppm) correspondem aos dois carbonos terciários do citronelol, dessa forma é possível concluir que houve a hidrogenação, caso contrário haveria apenas um carbono

terciário e um quaternário que não teria um sinal correspondente entre o espectro de ^{13}C e DEPT. Os três sinais em 77 ppm são correspondentes ao acoplamento carbono/deutério do solvente.

5.1.2 (S)-1-bromo-3,7-dimetil-octano (Citro-Br)

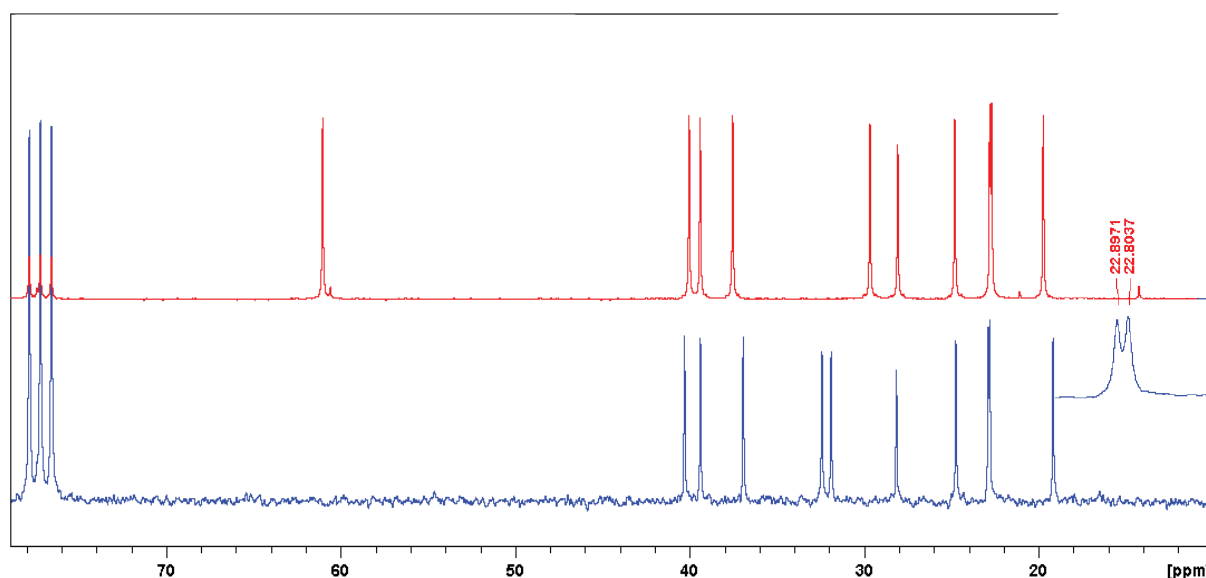
Após o processo de purificação, obteve-se 1,3 mL de um líquido amarelado e inodoro, correspondente a 6,24 mmol que representa 85% de rendimento. O mecanismo da reação para obtenção do Citro-Br está ilustrado na FIGURA 22.



FONTE: Adaptada [55].

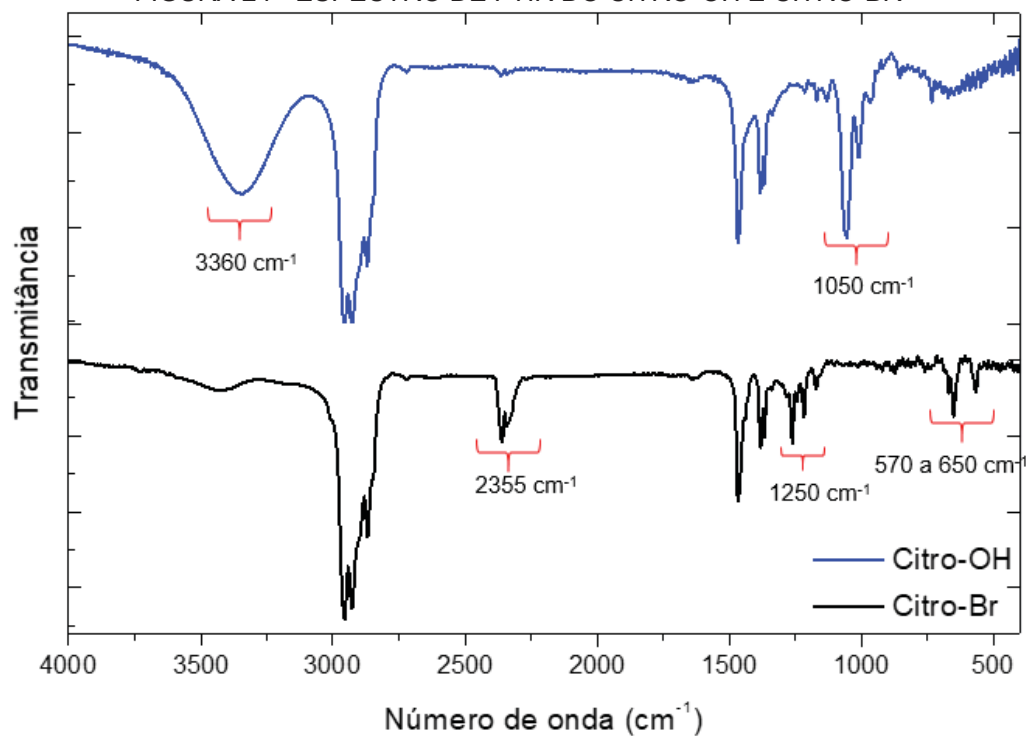
A reação utilizada é conhecida como reação de Appel, que possibilita a obtenção de haletos a partir de vários grupos funcionais, entre eles álcoois [61]. É iniciada pelo ataque da trifetilfosfina ao tetrabrometo de carbono, que abstrai um bromo. Em seguida, o par de elétrons do oxigênio (nucleófilo) ataca o fósforo (eletrófilo), formando-se um intermediário e a liberação do brometo. O carbânion formado na primeira etapa abstrai o hidrogênio do intermediário, formando bromofórmio como subproduto. Formou-se um bom grupo abandonador, então ocorre uma substituição nucleofílica ($\text{S}_{\text{N}}2$) com o ataque do brometo ao carbono vizinho ao oxigênio, formando-se o produto desejado (Citro-Br) e trifetilfosfinóxido.

A caracterização estrutural foi realizada por RMN de ^{13}C e FTIR. Para fins de comparação, o RMN do Citro-H apresentado anteriormente (FIGURA 20) foi plotado juntamente com o Citro-Br, conforme mostrado na FIGURA 23:

FIGURA 23 - RMN ^{13}C CITRO-H (VERMELHO) E CITRO-BR (AZUL)

Não é verificado o sinal em 60 ppm, correspondente ao carbono vizinho à hidroxila. No produto de bromação há um novo sinal na região de 30 ppm, que corresponde ao carbono vizinho ao bromo, indicando que houve a formação do produto. Os outros 9 sinais de carbono alifáticos presentes na estrutura são verificados. Os espectros de FTIR do reagente (Citro-OH) e do produto (Citro-Br) são apresentados na FIGURA 24 a seguir:

FIGURA 24 - ESPECTRO DE FTIR DO CITRO-OH E CITRO-BR



Nota-se a ausência da banda referente ao estiramento O-H (3360 cm^{-1}) no produto, bem como o estiramento C-O (1050 cm^{-1}). No produto temos a presença do estiramento C-Br ($570\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$) e o dobramento $\text{CH}_2\text{-Br}$ (1250 cm^{-1}). O pico em 2355 cm^{-1} foi atribuído ao CO_2 atmosférico presente no momento da análise [62].

5.1.3 2,7-dibromo-9,9-bis((S)-3,7-dimetiloctil)-9H-fluoreno (Flu-Citro)

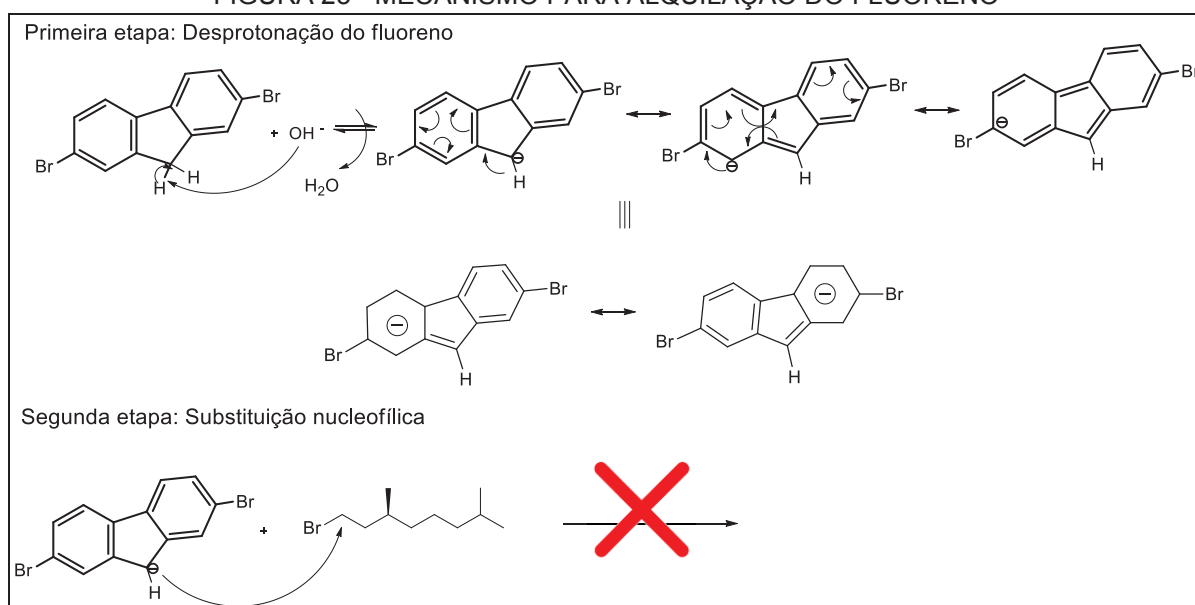
A primeira etapa consiste na desprotonação do fluoreno em meio básico, que possui os hidrogênios do carbono sp^3 de caráter ácido. Esta etapa é evidenciada pela formação de cor laranja no meio reacional.

A segunda etapa consiste na substituição nucleofílica do bromo pelo fluoreno, contudo a reação não ocorreu e houve a recuperação do Citro-Br no momento de purificação, o produto formado não foi identificado.

A reação é eficiente para alquilas lineares, desta forma a não ocorrência da reação foi atribuída ao impedimento estérico do Citro-Br, que possui uma metila na posição 3, pois em reações de substituição, a etapa determinante é a formação do estado de transição e sua energia também depende de efeitos estéricos.

Algumas referências encontradas sugerem uma rota alternativa para alquilação [63][64], que sugere-se a consideração em trabalhos futuros.

FIGURA 25 - MECANISMO PARA ALQUILAÇÃO DO FLUORENO

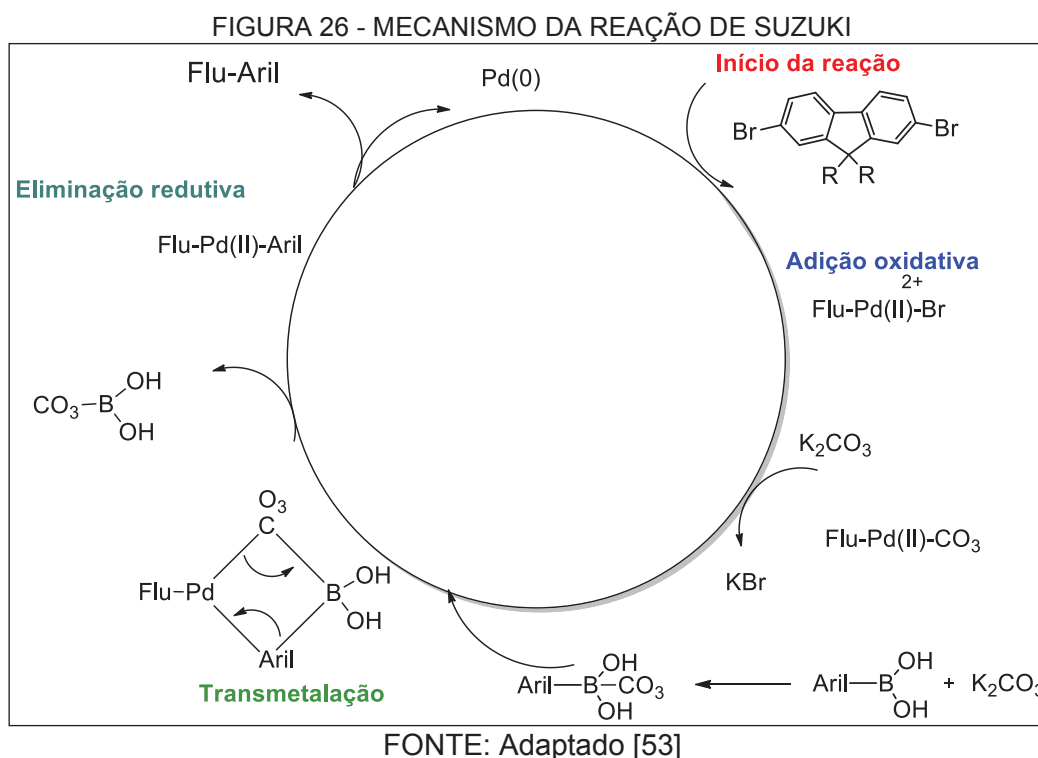


FONTE: A autora (2020).

5.1.4 Caracterização estruturais dos polímeros

As polimerizações foram realizadas utilizando a policondensação de Suzuki. A preferência para a reação de policondensação de Suzuki em relação a outras rotas possíveis baseia-se na formação de uma ligação simples entre as unidades aromáticas. Além disso, a reação possui diversas vantagens, como: pode ser feita em meio bifásico; apresenta alto rendimento; os catalisadores de paládio são relativamente estáveis à oxidação; os organoboranos são baratos e relativamente fáceis de preparar. Além disto, considerou-se a disponibilidade de reagentes no laboratório.

Devido à grande importância da reação, Akira Suzuki, Richard Heck e Ei-Ichi Negishi foram laureados com o prêmio Nobel em Química no ano de 2010 [31] [53] [65]. O mecanismo da reação de Suzuki está ilustrado na FIGURA 26.



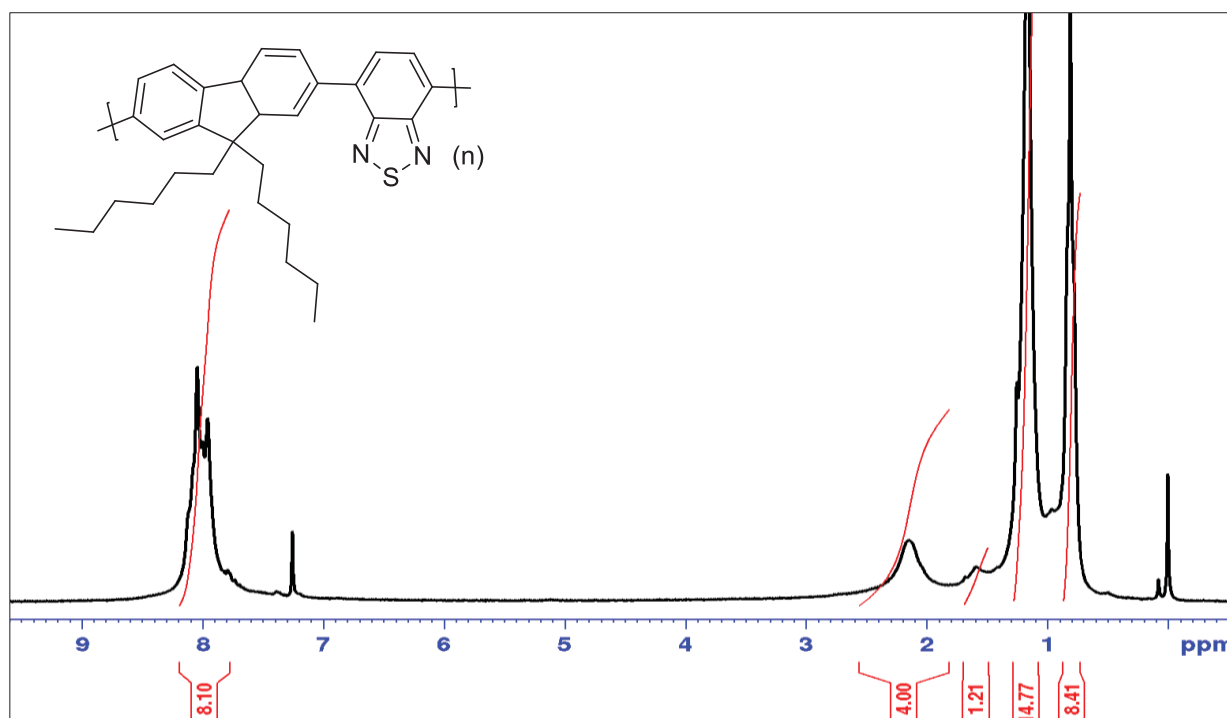
A primeira etapa da reação é a adição oxidativa, que consiste na reação entre o paládio e um haleto de arila (no mecanismo foi representado como o fluoreno, contudo pode ser qualquer espécie aromática). Em presença de base, ocorre a troca do haleto pelo ânion da base, formando o complexo Flu-Pd(II)-CO₃. Em seguida, na presença de arilas ligadas a organoboranos (que podem ser ácidos de boro, ésteres ou trifluoroboratos) ocorre a transmetalização, formando um complexo Flu-Pd-Aril, e por fim, ocorre a eliminação redutiva, formando a ligação carbono-carbono e a restauração do catalisador [53]. Inicialmente a reação foi aplicada para

formação de moléculas pequenas [66], porém é possível estender para reações de polimerização por condensação, tendo um reagente dissubstituído nas posições de interesse.

5.1.4.1 Poli(4-(9,9-dihexilfluoreno)alt-benzo[1,2,5]thiadiazol)) (LaPPS54)

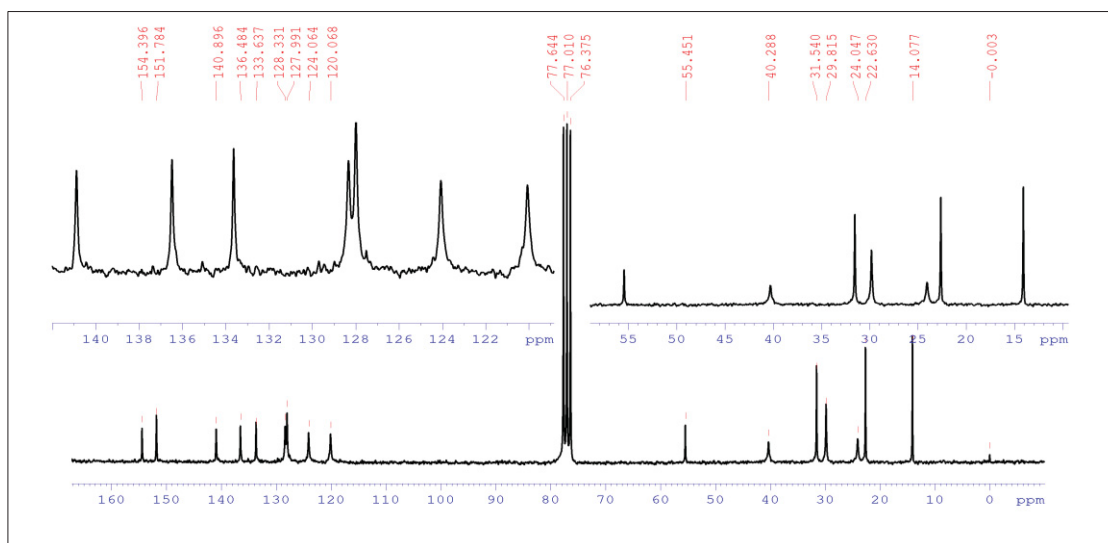
Após o processo de purificação, obteve-se 199 mg de um sólido marrom, que representa 85% de rendimento. A FIGURA 27 apresenta o espectro de RMN de ^1H do LaPPS54.

FIGURA 27 - ESPECTRO DE RMN ^1H DO LAPPS54 EM SOLUÇÃO DE CDCl_3



A região em 8 ppm corresponde aos hidrogênios aromáticos, com integral igual a 8, sendo 6 hidrogênios do fluoreno e 2 hidrogênios do benzotiadiazol. O sinal com deslocamento químico em 2,1 ppm foi utilizado como referência, correspondes aos hidrogênios vizinhos ao fluoreno, com sua integral igual a 4. Os demais sinais entre 0,8 ppm e 1,3 ppm ficam sobrepostos, correspondem aos 22 hidrogênios alifáticos da cadeia lateral.

O espectro de RMN de ^{13}C é apresentado na FIGURA 28.

FIGURA 28 - ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C LAPPS54 EM SOLUÇÃO DE CDCl_3 

Os átomos de carbonos aromáticos apresentam maior deslocamento químico, estão compreendidos na região de 120 a 155 ppm, os dois monômeros apresentam simetria, portando o fluoreno apresenta 6 picos no espectro e o benzotiadiazol apresenta 3 picos, conforme primeira região do espectro. Os três sinais em 77 ppm são correspondentes ao acoplamento carbono/deutério do solvente.

O carbono sp^3 do fluoreno apresenta pico com deslocamento químico em 55 ppm. Os picos com menor deslocamento químico correspondem aos carbonos alifáticos da cadeia lateral do fluoreno, que também apresentam simetria, então é verificado somente um pico no espectro. A relação entre os picos e a estrutura está ilustrada na TABELA 2.

TABELA 2 - RELAÇÃO ENTRE SINAIS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS RMN ^{13}C LAPPS54

	Sinal	deslocamento químico [ppm]
	1	154,4
	2	151,8
	3	140,9
	4	136,5
	5	133,6
	6	128,3
	7	128,0
	8	124,0
	9	120,1
	10	55,4
	11	40,3
	12	31,0
	13	29,8
	14	24,0
	15	22,6
	16	14,1

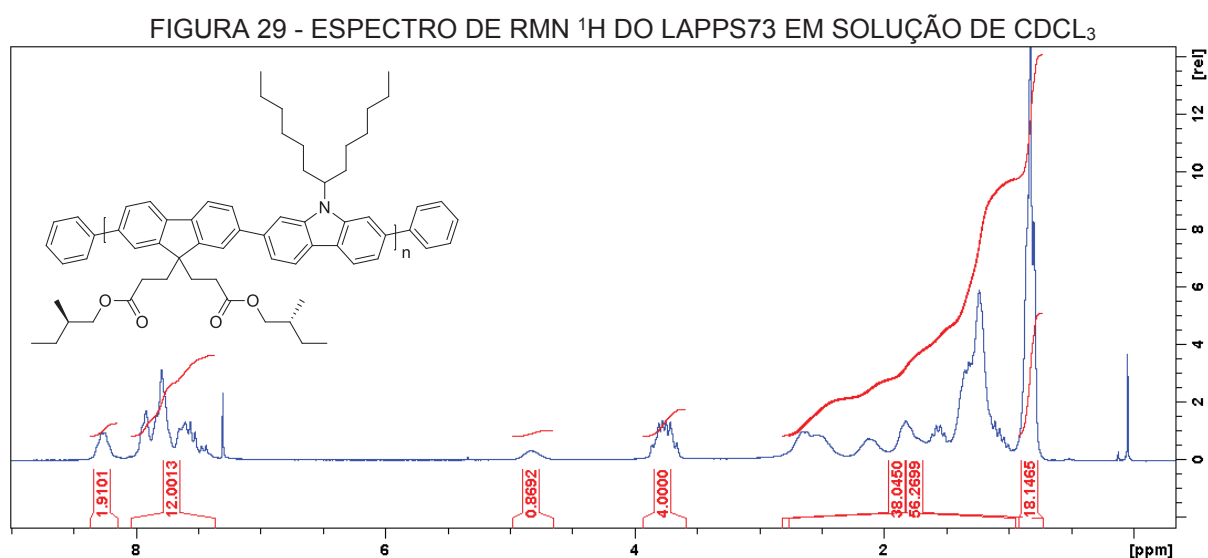
FONTE: A autora (2019).

Para determinação da massa molar do polímero, utilizou-se da técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Cada mero do LaPPS54 apresenta 470,71 g, de acordo com a massa molar média ponderal (Mw), as cadeias apresentam 76.000 g/mol, que corresponde a uma média de 162 unidades repetitivas por cadeia, com dispersividade de 2,6.

5.1.4.2 Poli((9,9-di(S)-2-metilbutilpropanoato-fluoreno)-alt-3,3'-(2-(9-(tridecan-7-il)-9H-carbazol-2-i))) (LaPPS73)

Após o processo de purificação, obteve-se 183 mg de um sólido cinza, o que representa 56% de rendimento. A caracterização estrutural foi realizada por RMN de ^1H e ^{13}C .

A FIGURA 29 apresenta o espectro de RMN de ^1H do LaPPS73.



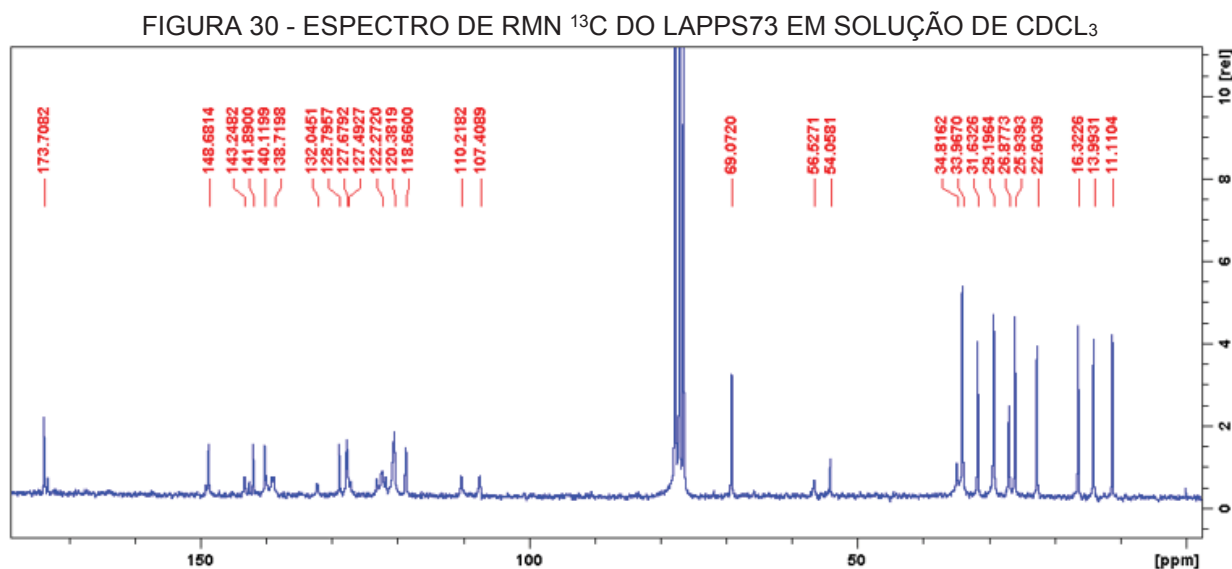
A região em 8 ppm corresponde aos hidrogênios aromáticos. Observa-se dois multipletos, sendo o maior com integral de 12 hidrogênios correspondente aos anéis do fluoreno e carbazol. Já o mais deslocado corresponde aos hidrogênios dos anéis benzenos utilizados para o fechamento das pontas das cadeias poliméricas durante a síntese. A relação dos hidrogênios do anel benzeno não são proporcionais, pois os anéis benzênicos estão somente nas extremidades das cadeias, enquanto o fluoreno e carbazol se repetem ao longo de todos os meros.

O sinal em 4,8 ppm corresponde ao hidrogênio do carbono terciário das alquilas do carbazol. O sinal em 3,8 ppm (utilizado como referência), é correspondente aos hidrogênios do carbono vizinho ao oxigênio das alquilas do fluoreno, integrando para 4.

A integração de todos os sinais de 0,5 a 3 ppm é igual a 56, que corresponde aos hidrogênios faltantes, sendo 26 do carbazol e 30 do fluoreno. Separando o sinal, tem-se o primeiro multipeto em 0,8 com integral de 18, que corresponde as 6 metilas das alquilas e

outros multipletos com integral igual a 38, referentes aos 16 CH₂ presentes nos meros e aos 2 CH presentes na alquila do fluoreno.

A FIGURA 30 apresenta o espectro de RMN de ¹H do LaPPS73.

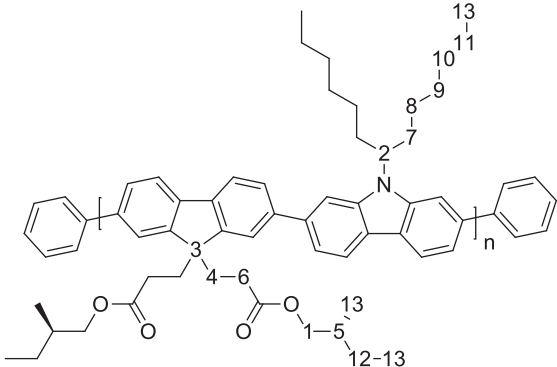


Os meros correspondentes ao fluoreno e ao carbazol apresentam simetria, portanto espera-se 6 sinais de carbono aromáticos para cada um, porém sabendo que a cadeia polimérica apresenta variações no ambiente químico (por exemplo, o ambiente químico do carbono na ponta da cadeia pode ser diferente do carbono que está no centro) algumas variações são observadas no espectro, com a presença de pequenos sinais. Considerando os sinais majoritários que estão marcados, tem-se 14 carbonos aromáticos, sendo 12 referentes aos monômeros e 2 foram atribuídos a presença do benzeno na extremidade da cadeia.

O sinal em 173 ppm é referente a carbonila da alquila. Na região dos alifáticos, destaca-se a presença de um sinal com deslocamento químico em 69 ppm, referente ao carbono vizinho ao oxigênio, outro em 57 referente ao carbono terciário do carbazol e um em 54 referente ao carbono quaternário do fluoreno. Os demais sinais estão atribuídos, de acordo com TABELA 3. As três metilas da estrutura foram consideradas equivalentes.

TABELA 3 - RELAÇÃO ENTRE SINAIS E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS RMN ¹³C LAPPS73

Sinal	deslocamento químico [ppm]
1	69,1
2	56,5
3	54,1
4	34,8
5	34,0
6	31,6

	7	29,2
	8	26,9
	9	25,9
	10	22,6
	11	16,3
	12	14,0
	13	11,1

FONTE: A autora (2020).

5.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

Nesta seção serão apresentados os resultados de absorção, emissão e dicroísmo circular dos polímeros sintetizados individualmente e, em seguida, das blendas.

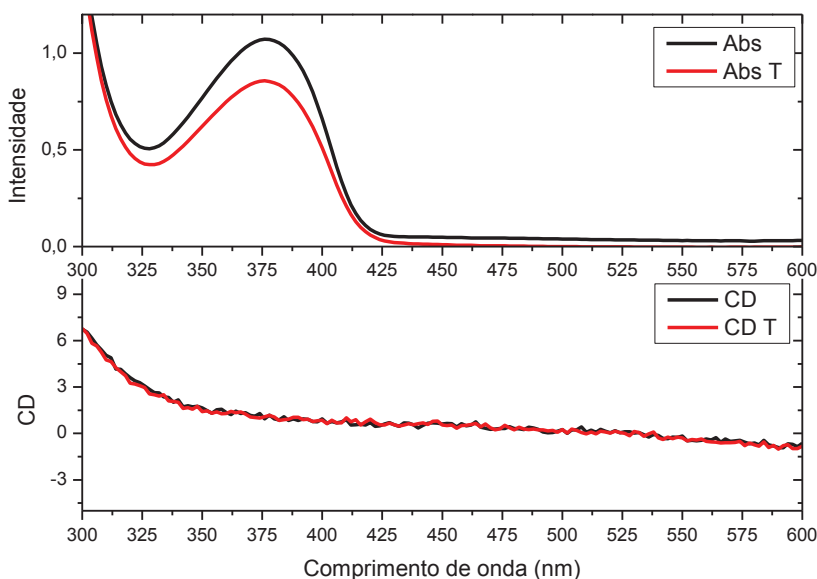
Para identificar fatores que influenciam o comportamento óptico, foram realizadas medidas avaliando o efeito da variação gradual da temperatura de recozimento (tratamento térmico do filme ou *annealing*) e a variação dos substratos. Um dos substratos investigados é o ITO que é um substrato condutor comumente utilizado em medidas de caracterizações elétricas, que foi utilizado neste trabalho com o objetivo de compreender sua influência, viabilizando sua utilização em trabalhos futuros.

As medidas de emissão foram realizadas em diferentes comprimentos de excitação, pois é necessário conhecer o comportamento da fluorescência para a caracterização por microscopia confocal, apresentada na próxima seção.

5.2.1 Influência do tratamento térmico nas propriedades fotofísicas

Os espectros de absorção e dicroísmo circular do LaPPS73 são apresentados na FIGURA 31, o polímero apresenta banda de absorção com máximo em 375 nm.

FIGURA 31 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DO POLÍMERO LaPPS73 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS

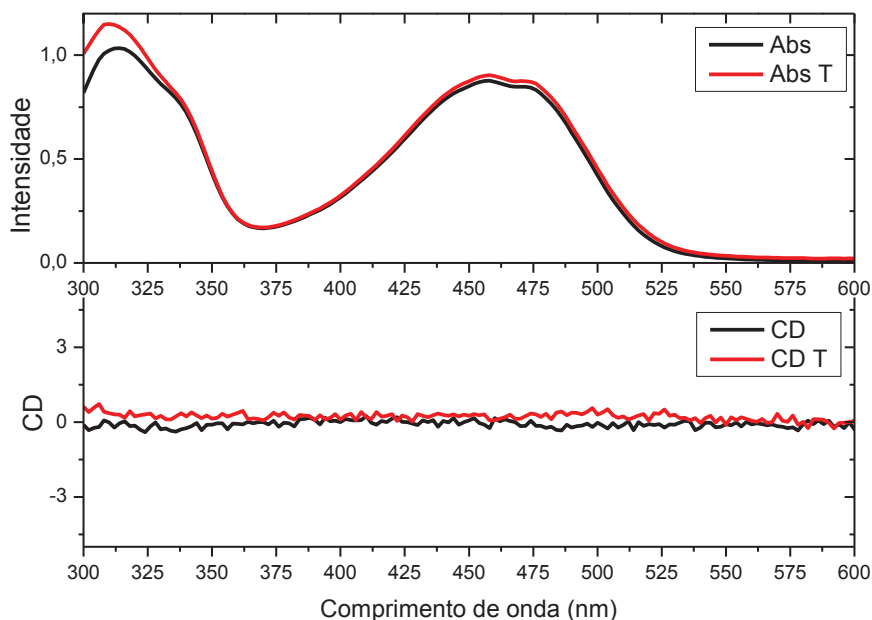


FONTE: A autora (2020).

Não foram observadas mudanças significativas no comportamento de absorção e de dicroísmo circular das amostras com e sem tratamento térmico. A mudança de intensidade observada do espectro de absorção pode estar relacionada à variação da espessura do filme. Apesar do polímero possuir centro quiral na cadeia polimérica, não há resposta de absorção diferencial da luz direita e esquerda no espectro.

Os espectros de absorção e dicroísmo circular do LaPP54 são apresentados na FIGURA 32, o polímero apresenta duas bandas de absorção com máximos em 310 nm e 458 nm. O filme com tratamento térmico apresentou um pequeno aumento de intensidade na banda de 310 nm. O LaPPS54 não apresentou sinal de dicroísmo circular, o que é esperado, uma vez que não apresenta centro quiral na sua estrutura polimérica.

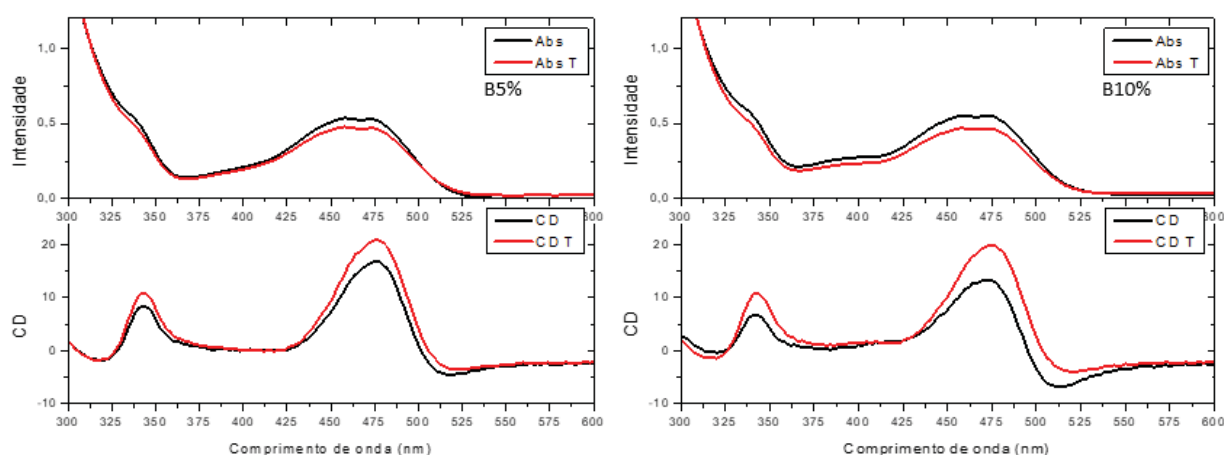
FIGURA 32 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DO POLÍMERO LaPPS54 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS



FONTE: A autora (2020).

Os espectros de absorção e dicróismo circular das blendas com composição de 5 e 10% de conteúdo quiral são apresentados na FIGURA 33.

FIGURA 33 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DAS BLENDA B5 E B10 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS

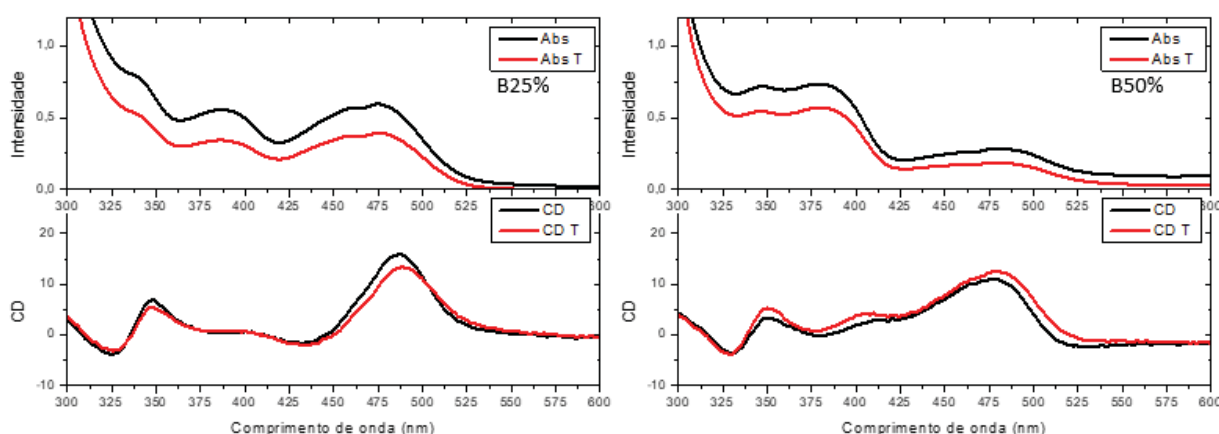


O comportamento da absorção é bastante semelhante para os filmes com e sem tratamento térmico.

No espectro de dicroísmo circular observou-se um aumento da intensidade das bandas para os filmes que foram submetidos ao tratamento térmico. A intensidade no espectro de dicroísmo é proporcional à concentração, assim variações de espessura do filme podem interferir na intensidade do sinal. No entanto, é possível verificar pelo espectro de absorção que os filmes apresentaram intensidades semelhantes, consequentemente espessuras semelhantes (nota-se que com tratamento térmico apresenta uma pequena variação para menos), logo conclui-se que o aumento da intensidade no dicroísmo circular é resultado do tratamento térmico, que fornece energia para que ocorram mudanças de morfologia nas cadeias poliméricas e formação de estruturas supramoleculares.

Os espectros de absorção e dicroísmo circular das blendas com composição de 25% e 50% de conteúdo quiral são apresentados na FIGURA 34, que apresentaram comportamento semelhante às blendas apresentadas anteriormente.

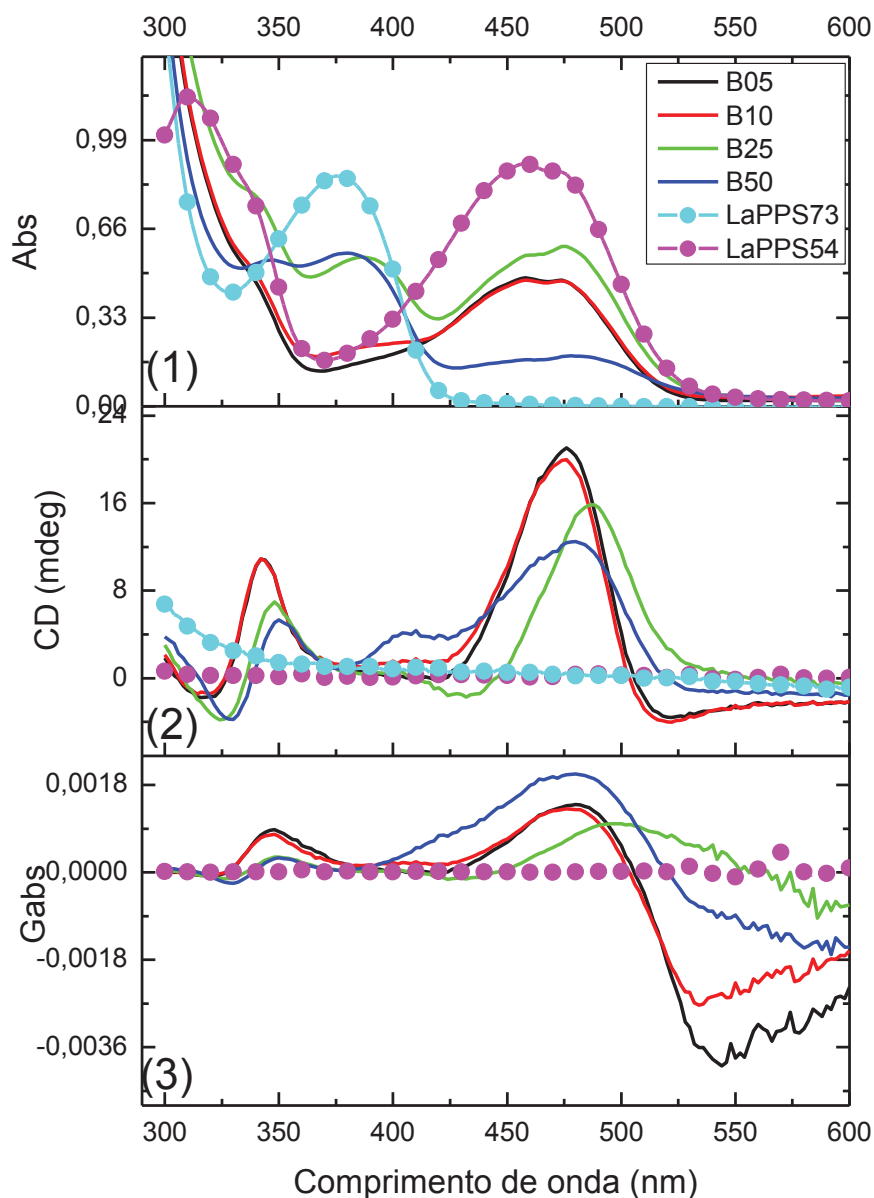
FIGURA 34 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DAS BLENDA B25 E B50 EM FILME SEM TRATAMENTO TÉRMICO (PRETO) E COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) A 120° POR 2 HORAS



FONTE: A autora (2020).

Os resultados de absorção, dicroísmo circular (já apresentados) e g_{abs} dos polímeros puros e das blendas estão compilados na FIGURA 35. Todas os gráficos são referentes às amostras que foram submetidas ao tratamento térmico.

FIGURA 35 – ESPECTROS DE :1. ABSORÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA
 2. DICROÍSMO CIRCULAR DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA
 3. FATOR DE DISSEMETRIA - g_{abs} (RAZÃO ENTRE CD e ABSORÇÃO) DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO, SUBMETIDAS À TRATAMENTO TÉRMICO



Os resultados observados das intensidades de absorção das blends apresentam-se como uma composição ponderada de cada um dos polímeros separados. Para a blend B05 (em preto) tem-se majoritariamente o espectro de absorção do **LaPPS54** (em rosa), com uma diferença pronunciada na intensidade. Com o aumento da concentração do **LaPPS73** nas amostras, o espectro apresenta uma banda em 375 nm que aumenta a intensidade com o aumento da concentração.

O LaPPS73 apresenta um comportamento óptico fora do esperado, como possui centro quiral (enantiomericamente puro) na cadeia polimérica, esperava-se que houvesse absorção da luz circularmente polarizada, que não foi observada.

Já os espectros de CD das blendas apresentaram grandes mudanças. Os polímeros individualmente não mostraram sinais (azul claro – LaPPS73 e rosa – LaPPS54), mas as blendas apresentaram atividade óptica. O espectro de dicroísmo circular está diretamente relacionado ao espectro de absorção, uma vez que a absorção da luz circularmente polarizada ocorre no mesmo comprimento de onda da luz linear.

Desta forma, os sinais de dicroísmo apresentado pelas blendas ocorrem na região de absorção do polímero LaPPS54, que não possui centros quirais na cadeia polimérica. Uma das possíveis interpretações para este fenômeno é que, quando os materiais são misturados, adotam uma estrutura supramolecular quiral, que possui capacidade de absorver a luz circularmente polarizada. Desta forma, com os dados obtidos considera-se que, nas blendas, ocorra a sinergia dos materiais formando uma estrutura supramolecular que apresenta um sentido de formação preferencial, formando excesso enantiomérico do componente aquiral que é identificado através do CD. Esta interpretação é consistente com o espectro de dicroísmo de copolímeros de fluoreno-benzotiadiazol publicados com o mesmo perfil [67][68].

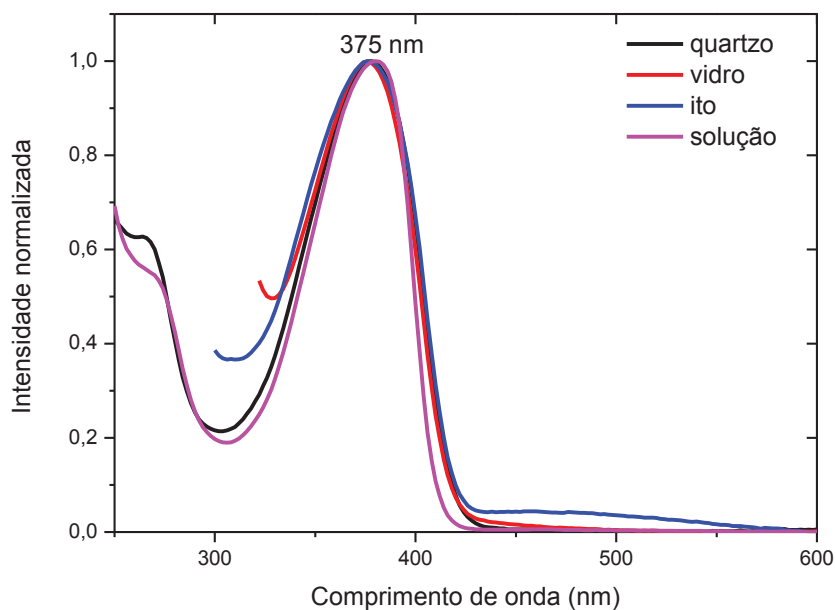
Nota-se que na blenda B50 (em azul escuro) tem-se uma nova banda de dicroísmo circular na região de 400 nm que corresponde ao polímero LaPPS73, diferente dos demais sistemas, inclusive o polímero isolado.

5.2.2 Influência do substrato nas propriedades fotofísicas

Nesta sessão serão apresentados os resultados de absorção e dicroísmo circular dos materiais variando-se o substrato dos filmes. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico por 2 horas a 120 °C. Sabe-se que o substrato é um fator determinante para a automontagem, uma vez que o padrão do substrato pode determinar como as moléculas irão se organizar sobre ele [69]. Em especial características hidrofílicas e hidrofóbicas do substrato definem a orientação das moléculas sobre sua superfície, efeito amplamente utilizado para preparo de filmes de Langmuir-Blodgett [29][70][71].

Os espectros de absorção do LaPPS73 em solução de clorofórmio (CCH_3Cl_3) e em filme sobre substrato de vidro, quartzo e ITO são apresentados na FIGURA 36. Observa-se que o espectro de absorção é bastante semelhante para todos os casos.

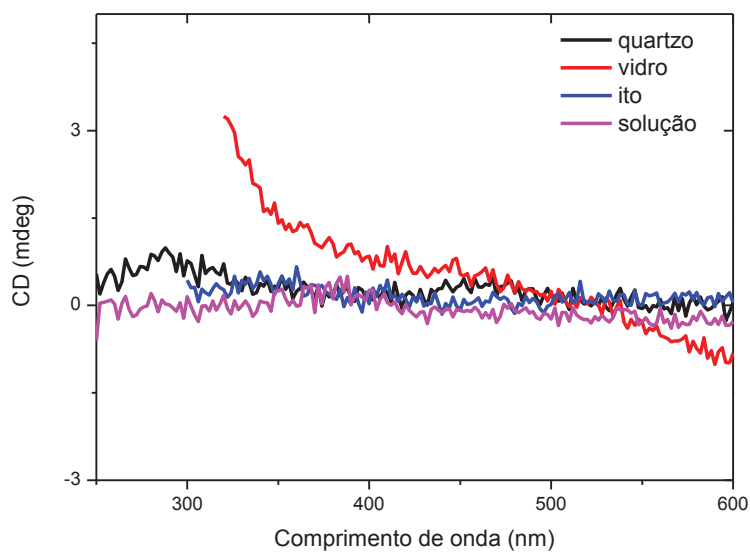
FIGURA 36 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NORMALIZADOS DO LAPPS73, EM SOLUÇÃO DE CCH_3CL_3 E EM FILME COM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO



FONTE: A autora (2020).

O espectro de dicroísmo circular com variações do substrato é apresentado na FIGURA 37. Corroborando com o resultado apresentado anteriormente, não foi observado sinal no espectro de dicroísmo significativo, independentemente do substrato.

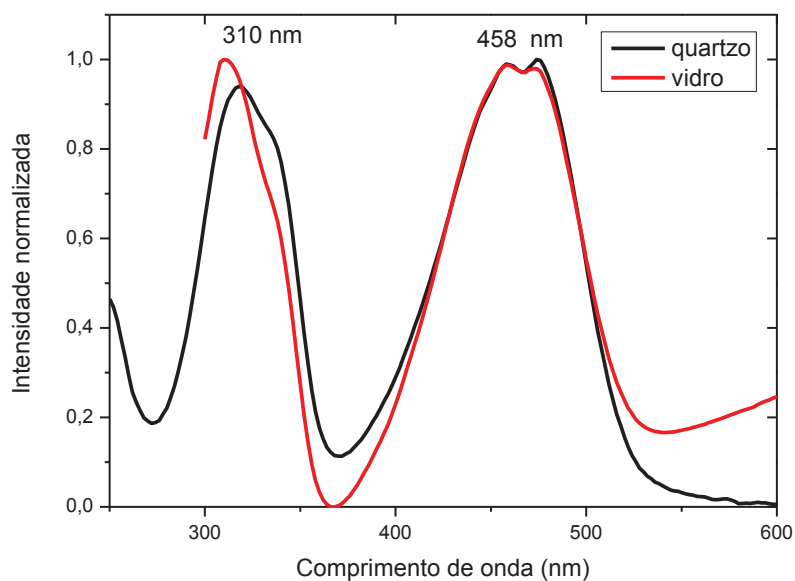
FIGURA 37 - ESPECTRO DE DICROÍSMO CIRCULAR DO LAPPS73, EM SOLUÇÃO DE CCH_3CL_3 E EM FILME COM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO



FONTE: A autora (2020).

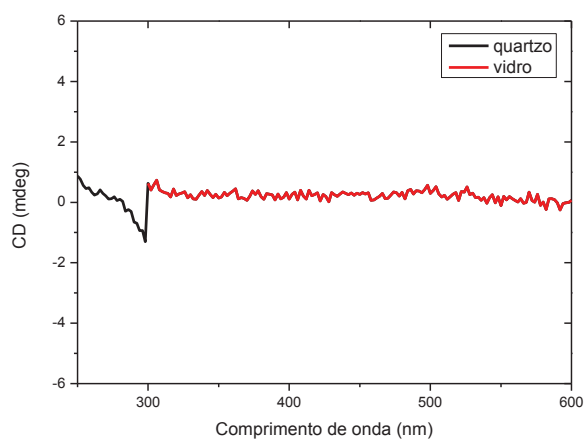
Os espectros de absorção normalizado com variações de substrato do LaPPS54 são apresentados na FIGURA 38. O polímero apresenta dois picos de absorção, em 310 nm e 458 nm, não havendo alteração da absorção em função da natureza do substrato. Da mesma forma, o LaPPS54 não apresentou sinal de dicroísmo circular em substrato de vidro ou quartzo, conforme apresentado na FIGURA 39.

FIGURA 38 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO LAPPS54 NORMALIZADOS EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO



FONTE: A autora (2020).

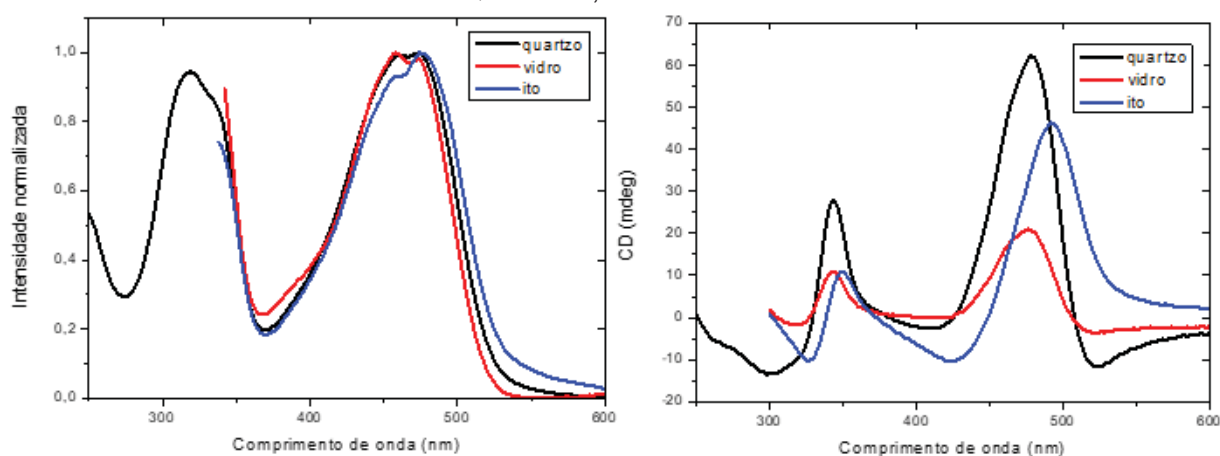
FIGURA 39 - ESPECTRO DE DICROÍSMO CIRCULAR DO LAPPS54, EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO



FONTE: A autora (2020).

Os espectros de absorção normalizados e dicroísmo circular nos vários substratos para a blenda B05 são apresentados na FIGURA 40. O espectro de absorção não apresentou mudanças com a variação do substrato. Para o espectro de dicroísmo circular há uma maior intensidade para o quartzo, porém pode estar relacionado com a espessura do filme, portando deve ser avaliado o valor do g_{abs} (apresentado no fim desta sessão), mas destaca-se o deslocamento da banda de dicroísmo para o substrato de ITO, mesmo sem alteração do comportamento da absorção.

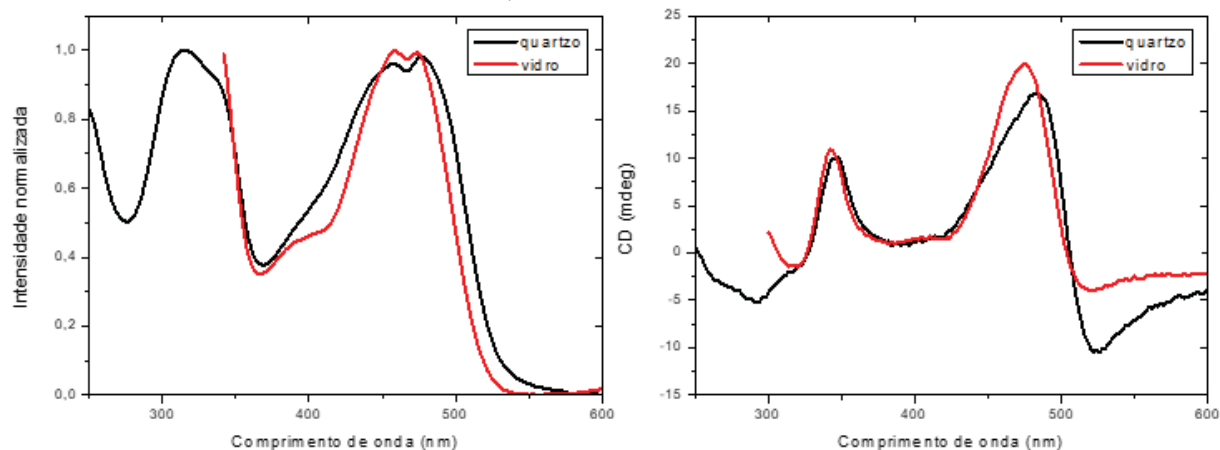
FIGURA 40 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B05 EM SUBSTRATO DE QUARTZO, VIDRO E ITO



FONTE: A autora (2020).

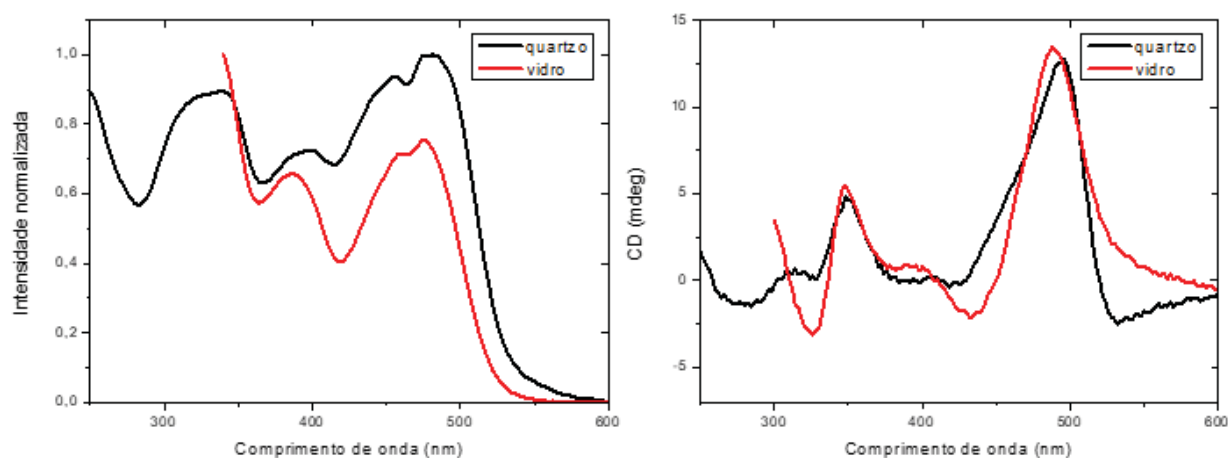
Os espectros de absorção normalizados e dicroísmo circular para as blendas B10 e B25 são apresentados nas FIGURAS 41 e 42 respectivamente, que apresentam comportamento semelhante nos dois substratos.

FIGURA 41 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B10 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO



FONTE: A autora (2020).

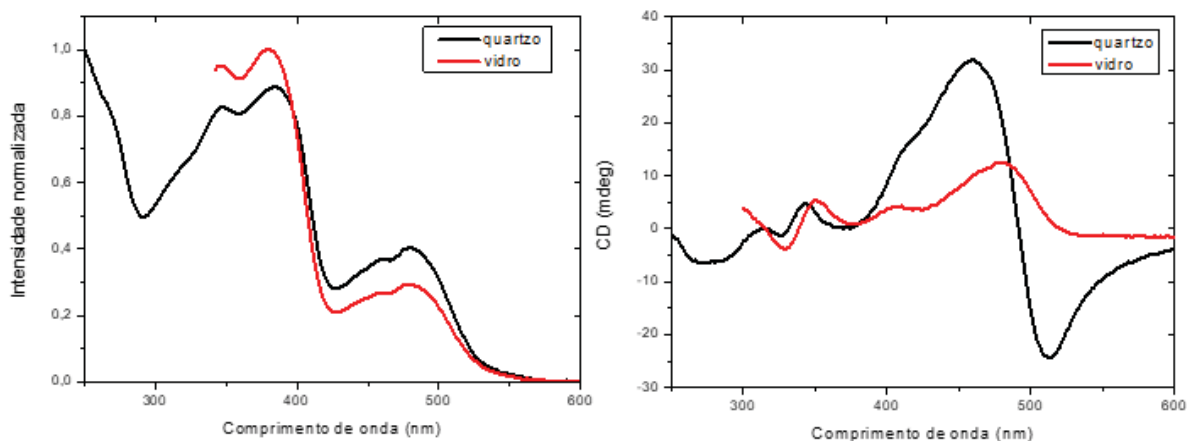
FIGURA 42 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B25 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO



FONTE: A autora (2020).

Os espectros de absorção normalizados e dicróismo circular para a blenda com B50 de conteúdo quiral são apresentados nas FIGURA 43. Nota-se uma variação do perfil de dicróismo circular para o filme em substrato de quartzo, em especial com absorção negativa, o que não foi verificado nos outros casos.

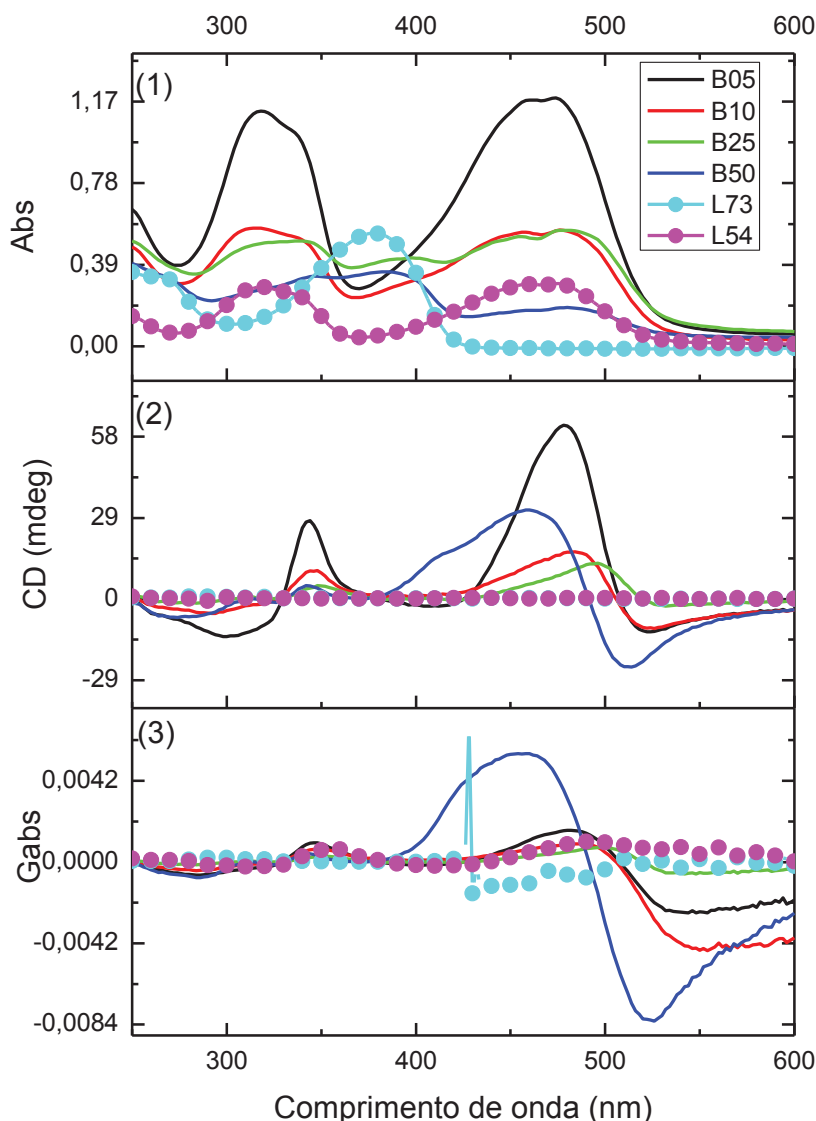
FIGURA 43 - ABSORÇÃO E DICROÍSMO CIRCULAR DA BLENDA B50 EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E VIDRO



FONTE: A autora (2020).

Os resultados de absorção, dicróismo circular (já apresentados) e g_{abs} dos polímeros puros e das blendas em substrato de quartzo são compilados na FIGURA 44. Todos os gráficos são referentes às amostras que foram submetidas ao tratamento térmico.

FIGURA 44 - 1. ABSORÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA; 2. DICROÍSMO CIRCULAR DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA; 3. G_{ABS} (RAZÃO ENTRE CD E ABSORÇÃO) DOS POLÍMEROS PUROS E DAS BLENDA EM FILME, SUBSTRATO DE QUARTZO, SUBMETIDAS AO TRATAMENTO TÉRMICO



FONTE: A autora (2020).

O mesmo comportamento de indução de quiralidade é verificado modificando o substrato. Ressalta-se que a blenda B5 apresenta uma maior intensidade de absorção e CD (em preto) que é atribuída à espessura do filme, uma vez que também se verifica uma maior intensidade no espectro de absorção e que o valor de g_{abs} é semelhante aos outros filmes. Contudo, a modificação do substrato apresenta influências no comportamento óptico, em especial para a blenda com 50% de conteúdo quiral, notou-se um aumento significativo do valor do g_{abs} , conforme verificado a modificação do espectro de CD.

Na Tabela 4 são apresentados os valores máximos de CD e g_{abs} para cada um dos filmes em quartzo e em vidro. Não foi possível estabelecer uma correlação entre o substrato e as modificações de intensidade. Para as amostras B05 e B50 os melhores resultados foram obtidos com o quartzo e para as amostras B10 e B25 foram com vidro. Ressalta-se que apesar da diferença entre os valores, para todos os substratos testados houve manifestação do efeito de indução de quiralidade.

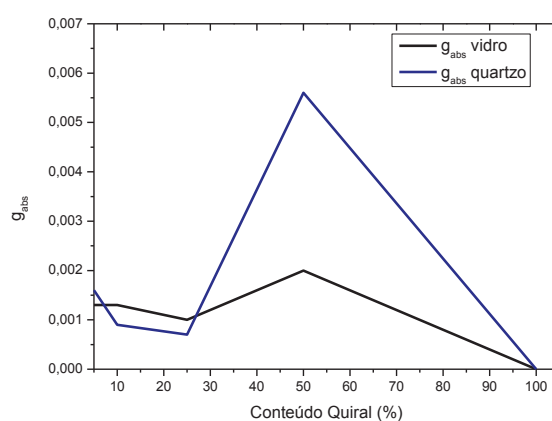
TABELA 4 – VALORES DE CD E GABS EM VIDRO E QUARTZO

Amostra	CD (mdeg) vidro	g_{abs} vidro	CD (mdeg) quartzo	g_{abs} quartzo
B5	21	0,0013	62	0,0016
B10	19	0,0013	16	0,0009
B25	16	0,0010	12	0,0007
B50	12	0,0020	31	0,0056/- 0,0082
LaPPS73	0	0	0	0
LaPPS54	0	0	0	0

*as amostras com maiores valores de g_{abs} estão destacadas em negrito
FONTE: A autora (2020).

Na FIGURA 45 é apresentado um gráfico da correlação entre o valor de g_{abs} com o conteúdo quiral de cada filme, para os substratos de quartzo e vidro. Verifica-se que apesar de valores diferentes para 5, 10 e 25% de conteúdo quiral, a variação dos valores de g_{abs} é pequena. Já para a amostra B50 em substrato de quartzo, houve uma amplificação significativa do valor de g_{abs} .

FIGURA 45 - VALORES DE G_{ABS} PARA AS AMOSTRAS EM SUBSTRATO DE VIDRO E QUARTZO CORRELACIONADO COM A PORCENTAGEM QUIRAL DAS BLENDA



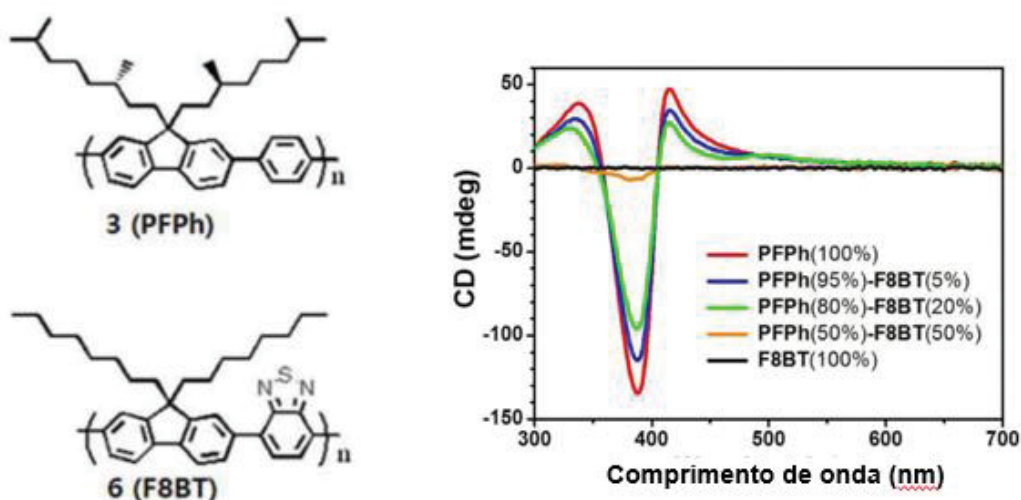
Fonte: A autora (2020).

Lee e colaboradores (2020) [72] obtiveram um resultado distinto utilizando o mesmo polímero aquiral (neste trabalho LaPPS54) chamado de F8BT (possui a mesma cadeia principal, porém o comprimento da alquila é de 8 carbonos, enquanto o LaPPS54 possui 6 carbonos). O resultado óptico caracterizado por CD foi que quanto maior a quantidade de polímero quiral (PFPh) maior a intensidade do CD (FIGURA 46).

As diferenças entre nossos resultados e os da referência podem ser atribuídas a diversos fatores, entre eles: diferença no tamanho da cadeia lateral do F8BT, diferença entre o indutor quiral PFPh para o LaPPS73 e a combinação dos dois fatores. Nota-se que o LaPPS73 apresenta alquilas com função éster que conferem polaridade ao polímero, o que não acontece no PFPh.

Além disto, investigou-se neste trabalho, a indução pelo princípio de sargentos e soldados (em que a blenda possui a menor composição do indutor). Aqui as blendas possuem composição quiral de 5 a 50%, enquanto que no artigo apresentado por Lee e colaboradores explorou-se a regra da maioria, onde a composição do quiral variou de 50 a 100%.

FIGURA 46 – ESTRUTURAS UTILIZADAS PARA COMPOSIÇÃO DAS BLENDA E COMPORTAMENTO ÓPTICO MENSURADO PELO CD EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES QUIRAIS/AQUIRAIS



Fonte: adaptada [72].

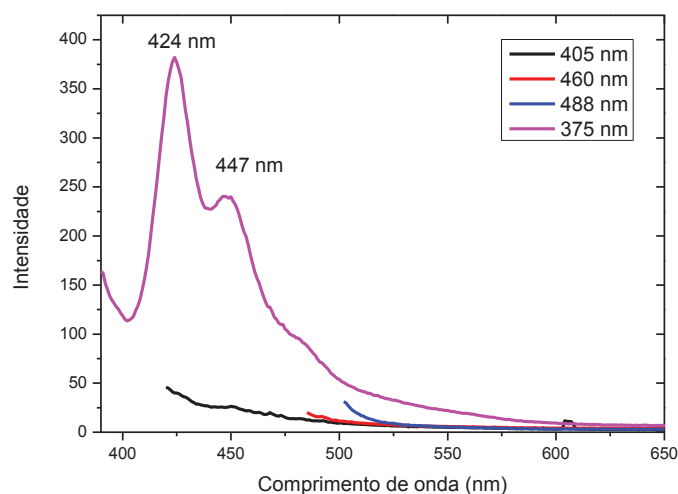
5.2.3 Espectroscopia de fluorescência

A seguir são apresentados os resultados de espectroscopia de fluorescência dos polímeros puros e das blendas excitados em diferentes comprimentos de onda.

Na FIGURA 47 é apresentado o espectro de emissão do LaPPS73. Verifica-se que, quando excitado no seu máximo de absorção (375 nm, linha rosa), tem-se uma banda de

emissão com dois máximos, sendo eles 424 nm e 447 nm. Nos demais comprimentos de excitação não há emissão, o que é esperado, uma vez que o polímero apresenta somente uma região de absorção.

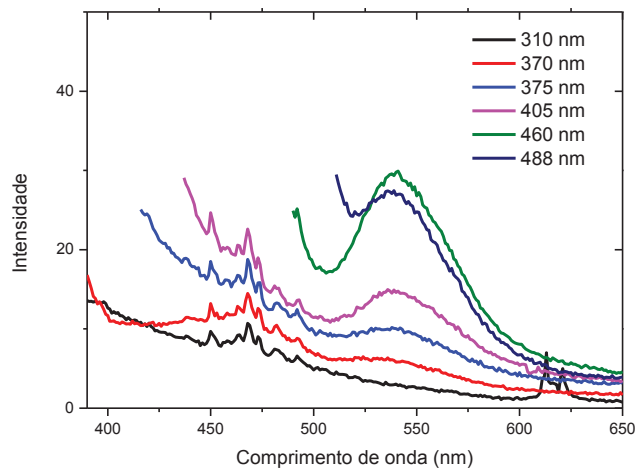
FIGURA 47 – ESPECTROS DE EMISSÃO DO LAPPS73 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: A autora (2020).

O espectro emissão do LaPPS54 é apresentado na FIGURA 48 em diferentes comprimentos de excitação. Seu máximo de emissão ocorre em 540 nm, quando excitado em 460 nm, que corresponde a segunda banda de absorção, mas apresenta luminescência com menor intensidade nos demais comprimentos de onda.

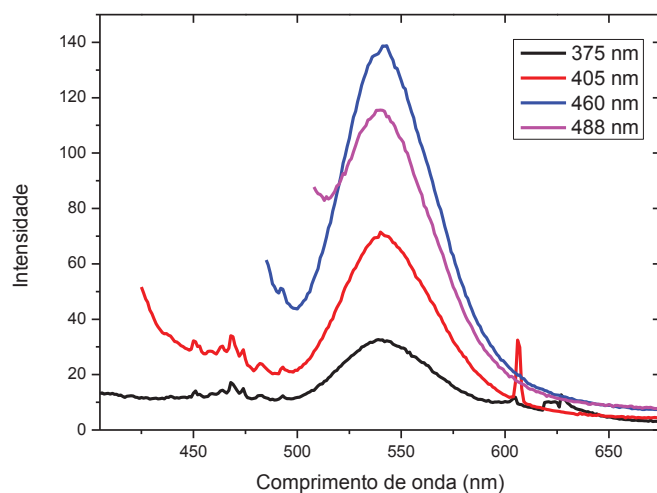
FIGURA 48 – ESPECTRO DE EMISSÃO DO LAPPS54 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO COM TRATAMENTO TÉRMICO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: A autora (2020).

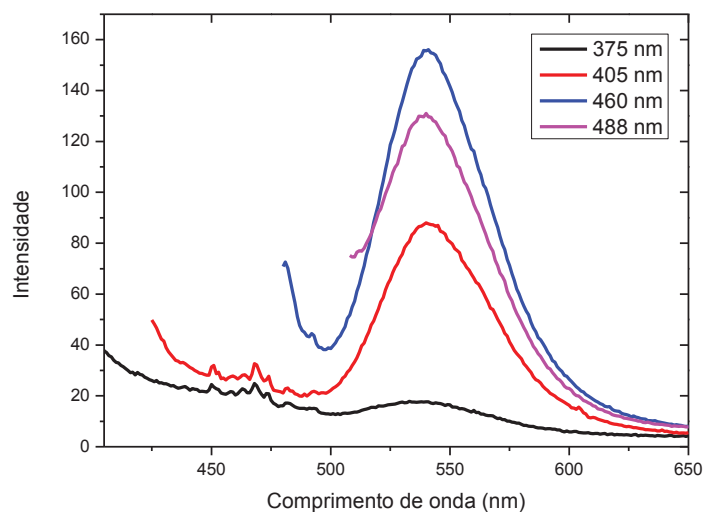
Os espectros de emissão das blendas B05 e B10 são apresentados nas FIGURAS 49 e 50, respectivamente, em diferentes comprimentos de excitação. Quando excitado no máximo de absorção do LaPPS73 (375 nm, linha preta) as blendas apresentam banda de emissão correspondente ao LaPPS54, é possível que a emissão correspondente do LaPPS73 seja absorvida pelo LaPPS54, nos demais espectros também é verificado a banda de emissão em 540 nm (LaPPS54).

FIGURA 49 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE B5 EM FILME, DEPOSITADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO, EXCITADOS EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: A autora (2020).

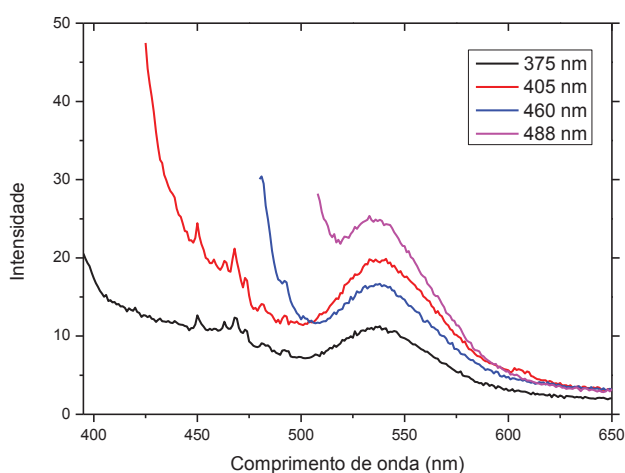
FIGURA 50 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE B10 EM FILME, DEPOSITADOS EM SUBSTRATOS DE VIDRO, EXCITADOS EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: A autora (2020).

Os espectros emissão da blenda B25 são apresentados na FIGURA 51 em diferentes comprimentos de excitação. Nesta blenda há uma maior quantidade do polímero LaPPS73 sendo observada uma linha base mais alta na região de 425 nm que corresponde a sua região de emissão, quando excitado em 375 e 405 nm (linhas preta e vermelha), em todas os comprimentos de excitação verifica-se a resposta do LaPPS54.

FIGURA 51 - ESPECTRO DE EMISSÃO DA B25 EM FILME, SUBSTRATO DE VIDRO, EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA



FONTE: A autora (2020).

5.2.4 Considerações parciais

Realizou-se a caracterização óptica através da espectroscopia de absorção no Uv-vis e de fluorescência e a caracterização quiro-óptica através da espectroscopia de dicroísmo circular dos polímeros isolados e das blendas.

A influência da variação gradual da temperatura de recozimento (tratamento térmico ou *annealing*) foi investigada, e verificou-se que há pequenas mudanças na intensidade da resposta óptica das blendas, porém, em ambos os casos, o efeito de indução de quiralidade é observado. Na literatura, verifica-se que em vários sistemas, só ocorre a sinal no dicroísmo circular após o tratamento térmico [43][73].

O substrato é um fator que influencia as propriedades ópticas dos materiais, contudo, em todos os substratos investigados, o efeito de indução de quiralidade é manifestado no sistema, com maior ou menor intensidade, assim, conclui-se que apesar de sofrer influências externas, a estrutura supramolecular formada possui fortes interações e forma-se espontaneamente.

Meijer e colaboradores [74] identificaram um comportamento de indução de quiralidade semelhante em uma blenda de polifluorenos quirais com um álcool de cadeia longa, obtendo amplificação do sinal de CD. Este fenômeno foi atribuído ao aumento de ordenamento cristalino nas cadeias poliméricas, na presença do álcool.

Com relação a espectroscopia de fluorescência, os resultados das blends correspondem aos resultados da combinação dos polímeros isolados.

5.3 CÁLCULOS TEÓRICOS

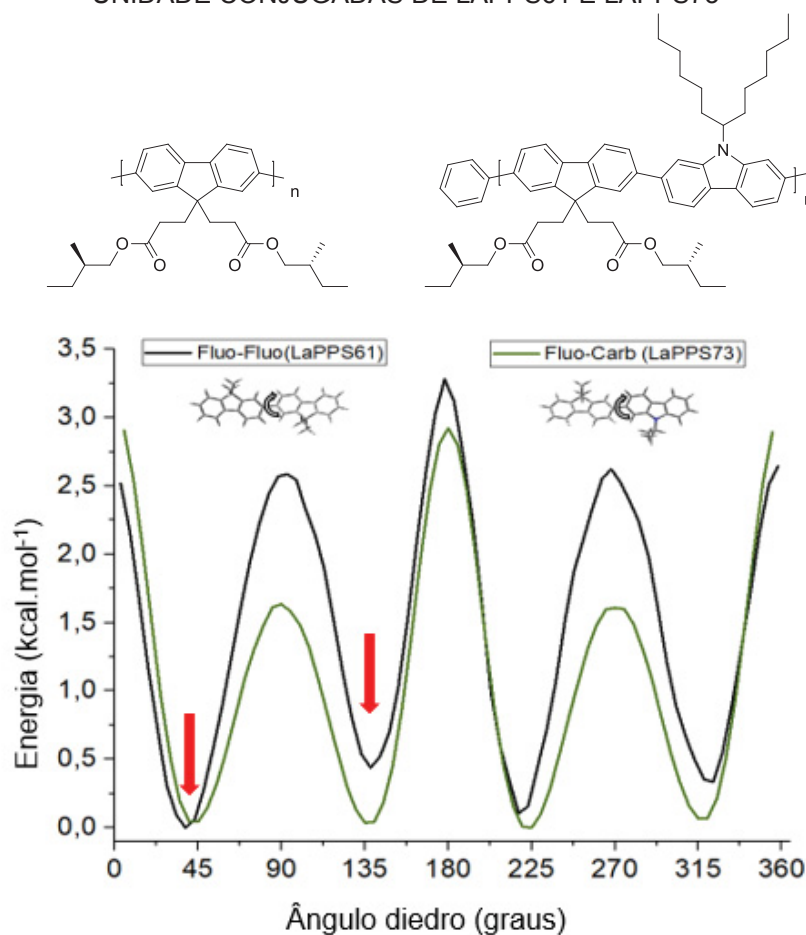
Um dos pontos intrigantes observados neste trabalho é a não manifestação do comportamento quiro-óptico do polímero LaPPS73 (mensurado pela espectroscopia CD), apesar da grande similaridade com o homopolímero de fluoreno quiral LaPPS61 [43], diferindo deste por apenas um heteroátomo na cadeia principal. Um dos fatores que podem prejudicar a resposta quiral no LaPPS73 é a presença de apenas 50% de alquilas quirais (associadas ao fluoreno)

Visando compreender este comportamento, procedeu-se o cálculo de curvas de energia potencial de ambos os polímeros (LaPPS73 e LaPPS61), em função do ângulo diedro entre duas unidades conjugadas. Estas curvas avaliaram a capacidade do polímero conjugado de apresentar excesso enantiomérico de seus confôrmeros helicoidais.

Observando o gráfico da FIGURA 52 nota-se o mesmo perfil de energia entre os polímeros, mas verifica-se diferenças entre os mínimos de energia. Para o LaPPS61 (linha preta) nos ângulos de 45 ° e 135 °, que são ângulos correspondentes à rotação direita e esquerda, constata-se que há uma diferença entre os mínimos de energia, favorecendo para um sentido de rotação preferencial (45° apresenta energia mais baixa que 135°).

O mesmo não ocorre com o LaPPS73 (linha verde), em que não há diferenças significativas entre os mínimos de energia, dessa forma não há conformação com ângulo de menor energia, não havendo excesso enantiomérico para que alguma conformação helicoidal ou semelhante se forme. Estes dados corroboram com a não manifestação do dicroísmo circular do LaPPS73 observada experimentalmente.

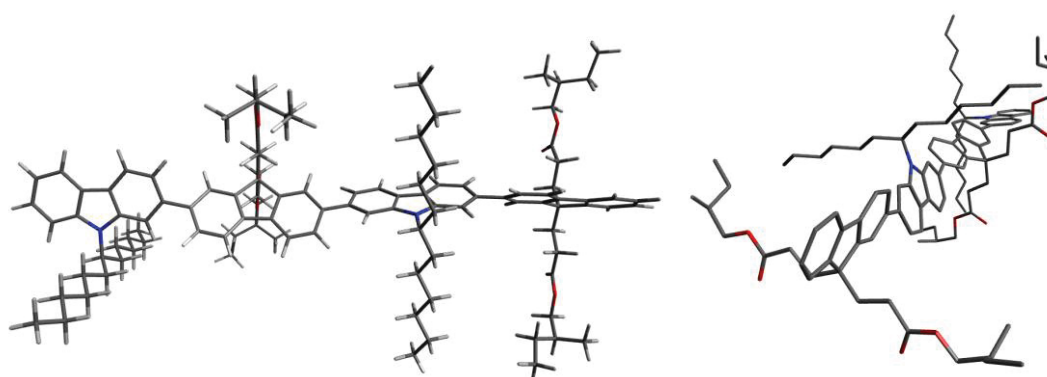
FIGURA 52 – ESTRUTURAS E SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO DIEDRO ENTRE UNIDADE CONJUGADAS DE LAPPS61 E LAPPS73



Fonte: A autora (2020)

Partindo-se da geometria otimizada dos tetrâmeros dos polímeros foi possível calcular as energias de excitação do LaPPS73. As geometrias otimizadas dos tetrâmeros do LaPPS73 bem como dos espectros de absorção e dicroísmo calculados por TD-DFT estão apresentadas na FIGURA 53 E 54, respectivamente.

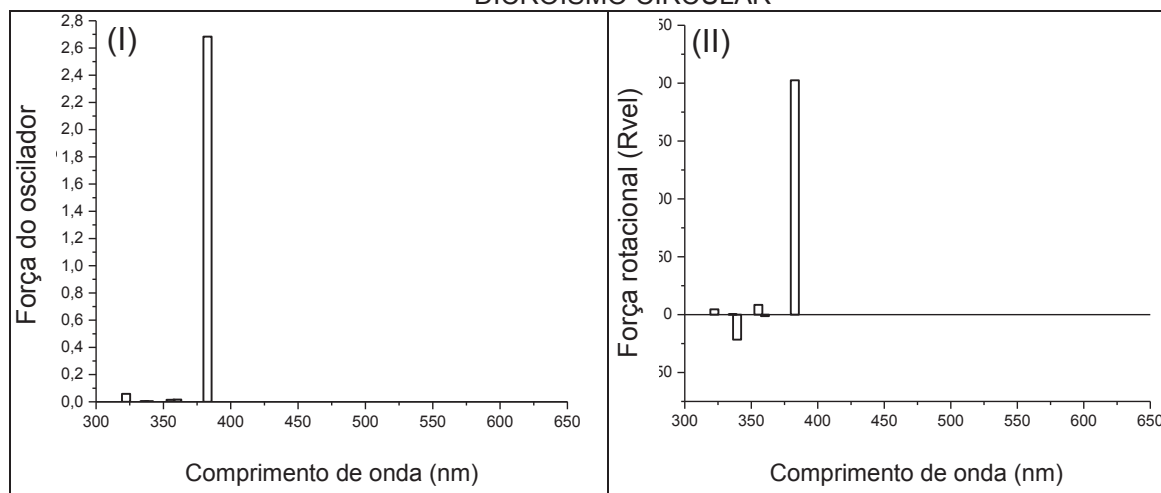
FIGURA 53 - GEOOMETRIA OTIMIZADA DO TETRÂMERO DE LAPPS73, SOB DUAS PERSPECTIVAS



Fonte: A autora (2020).

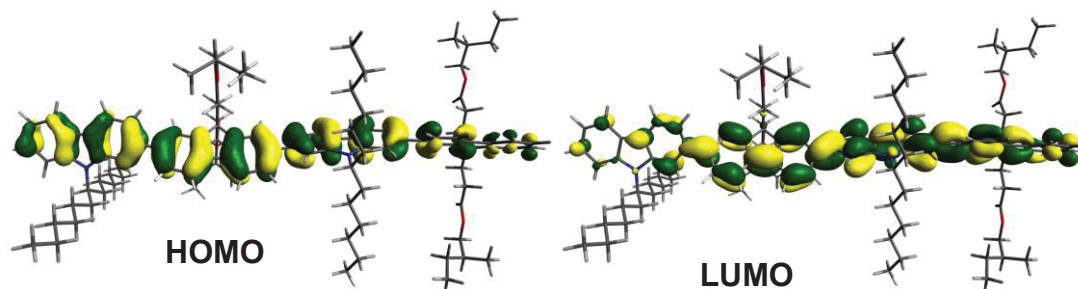
Analisando os dados obtidos teoricamente, verificou-se que, no espectro eletrônico calculado do LaPPS73 há apenas uma banda em 382 nm, divergindo por apenas 7 nm do dado experimental de 375 nm (FIGURA 54 - I). Esta transição é caracterizada por ser do tipo π - π^* , mais precisamente do orbital HOMO-LUMO (FIGURA 55).

FIGURA 54 - ESPECTROS ELETRÔNICOS CALCULADOS DO LAPPS73, DE (I) ABSORÇÃO E (II) DICROISMO CIRCULAR



Fonte: A autora (2020).

FIGURA 55 - ORBITAIS DE FRONTEIRA DO TETRÂMERO DO LAPP73 OBTIDOS POR TD-DFT



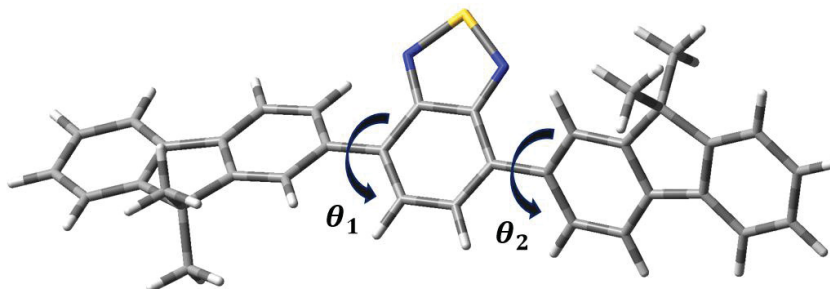
Fonte: A autora (2020).

O espectro eletrônico calculado de dicroísmo do LaPPS73, mostrado na FIGURA 54 - II, é referente à sua geometria otimizada, parametrizando todos os diedros entre as unidades conjugadas como negativo (anti-horário). Não houve expressão deste resultado experimentalmente, entretanto, verificou-se um ombro em 380 nm observado no espectro de dicroísmo circular, obtido no filme da blenda B50, atribuído à expressão do LaPPS73 em meio a blenda, já que este comprimento de absorção é característico deste material, fato também reforçado pelo espectro teórico calculado de dicroísmo.

Para chegar a geometria otimizada do LaPPS54 é fundamental partir da geometria de energia mínima. Sabendo-que o principal grau de liberdade do polímero é o ângulo diedro entre as unidades conjugadas, foi utilizada a ferramenta SCAN do software Gaussian. Esta ferramenta é capaz de realizar cálculos single point (sem otimização de geometria) em alguma coordenada de interesse do usuário, que neste caso foi o ângulo diedro, sendo este relacionado ao ângulo existente entre os planos formados por unidade conjugadas consecutivas, no caso entre o fluoreno e o benzotiadiazol, gerando ao final uma curva de energia potencial, em função da energia determinada em cada ponto.

Neste caso em particular, foi necessária a construção de uma superfície de energia potencial, baseando nos dois diedros assinalados na FIGURA 56 θ_1 e θ_2 , tendo em vista que a investigação de apenas um diedro não abrange todas as geometrias possíveis (é possível que o fluoreno esteja na posição *anti* em relação ao benzotiadiazol ou em reação ao fluoreno anterior). Por este motivo, realizou-se uma varredura do ângulo diedro entre as unidades de cada unidade repetitiva, a uma taxa de 5° , gerando uma curva de energia potencial, representada na FIGURA 57.

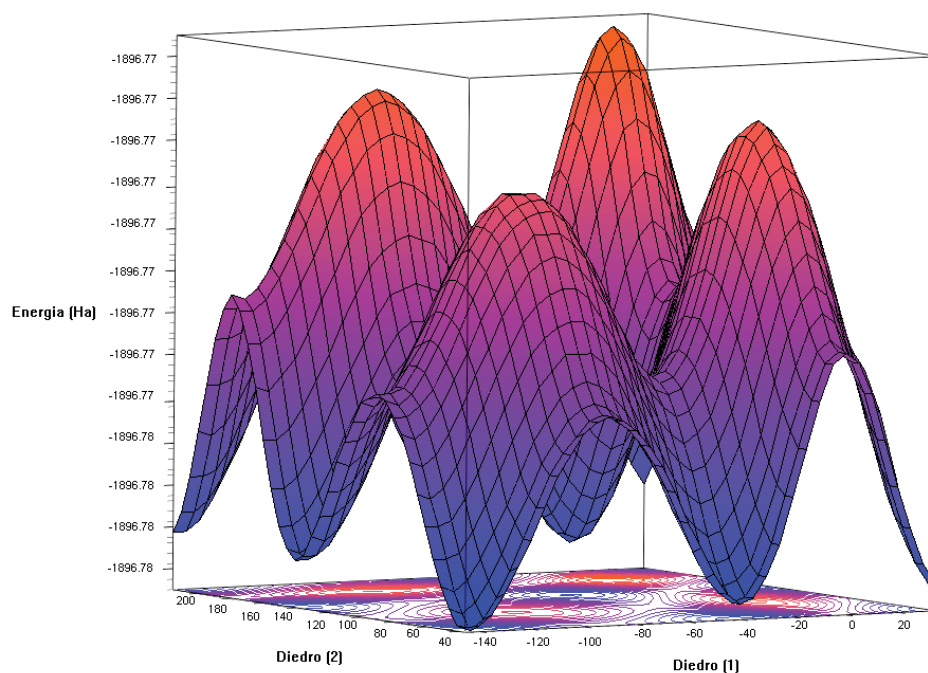
FIGURA 56 - ÂNGULOS DIEDROS DA ESTRUTURA DE INTERESSE DO LAPPS54



Fonte: A autora (2020)

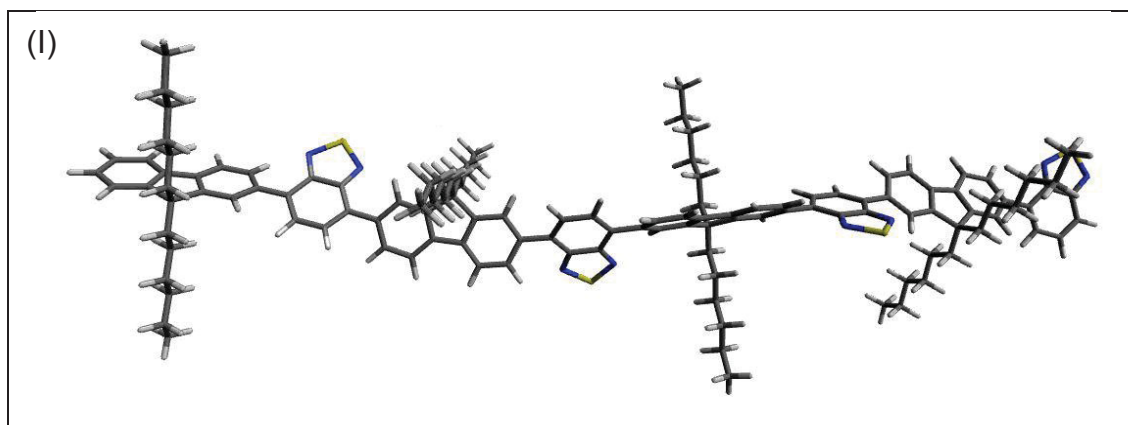
Utilizando os dados compilados da curva de energia potencial, pode-se constatar que a conformação de mais baixa energia é aquela em que as alquilas ligadas a uma mesma unidade benzotiadiazol estão em posição *anti*, sendo considerado da mesma forma a orientação *anti* entre unidades benzotiadiazol, ligados a uma mesma unidade de fluoreno. Assumindo estas condições de contorno, foi possível construir as geometrias de tetrâmero do LaPPS54, em que foram modeladas as estruturas utilizando os diedros entre as unidades conjugadas parametrizados como negativos (anti-horário).

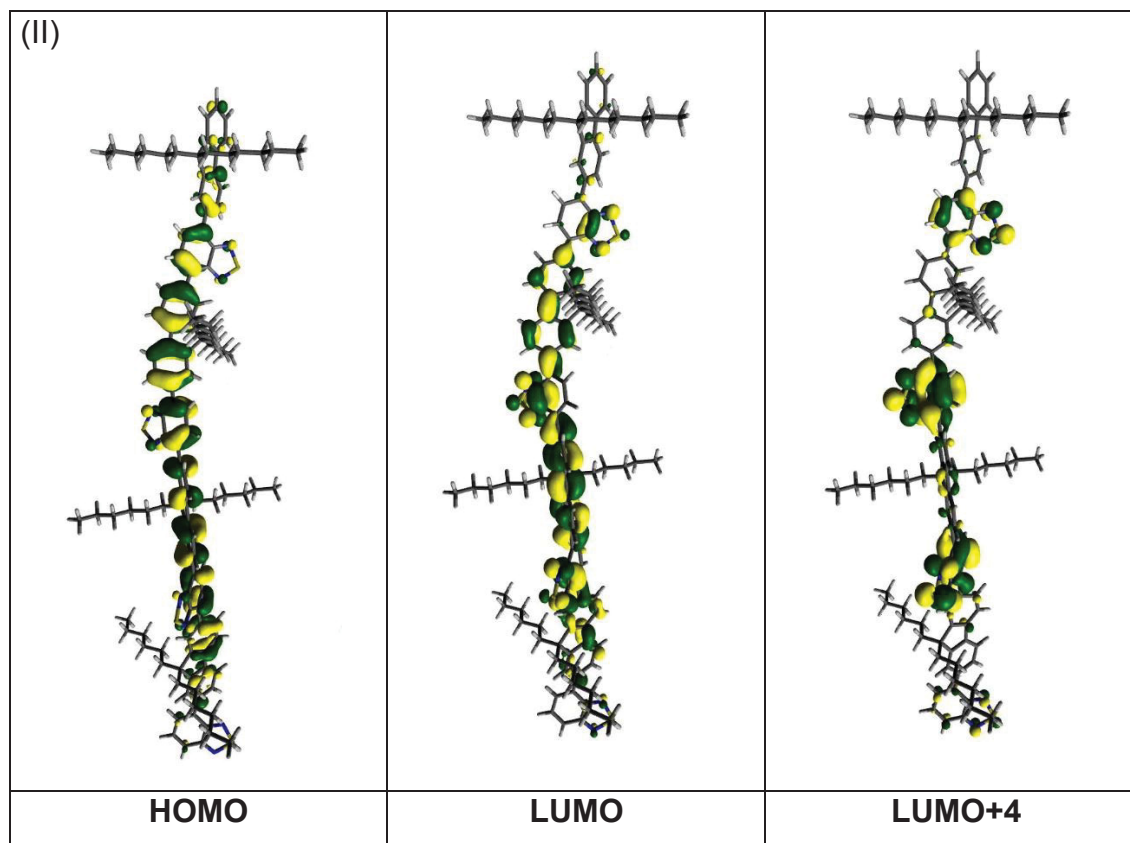
FIGURA 57 - CÁLCULO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO LAPPS54, RELACIONADO AOS ÂNGULOS DIEDROS REPRESENTADOS NA FIGURA 56



Fonte: A autora (2020)

FIGURA 58 – (I) GEOMETRIA OTIMIZADA DO TETRÂMERO DO LAPPS54 E (II) ORBITAIS DE FRONTEIRA DE INTERESSE DO TETRÂMERO DO LAPP73 OBTIDOS POR TD-DFT



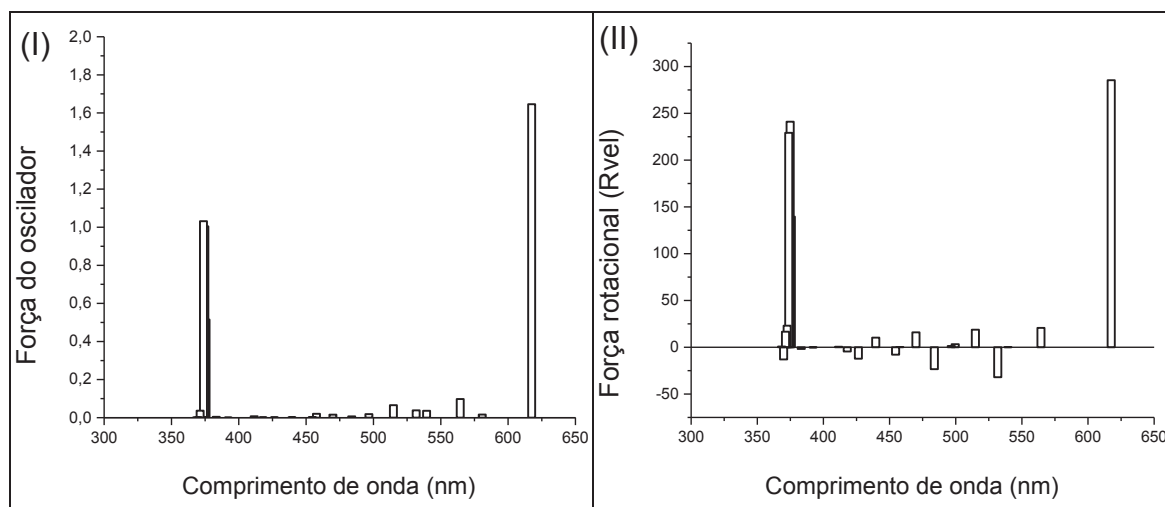


Fonte: A autora (2020)

O espectro eletrônico calculado do LaPPS54 (FIGURA 59) apresenta duas bandas de absorção, de acordo com o experimental. A de maior energia, em 373 nm (experimental 310 nm), refere-se a uma transição **HOMO**→**LUMO+4**, sendo do tipo de transferência de carga interna – *ICT*, a outra de 618 nm (experimental 458 nm) é a transição **HOMO**→**LUMO**, caracterizada como do tipo π - π^* [75].

Em relação ao espectro eletrônico calculado de dicroísmo do LaPPS54, mostrado na FIGURA 59 - II, o mesmo é referente a sua geometria otimizada, partindo dos ângulos parametrizados dos diedros entre as unidades conjugadas como negativos (anti-horário). Nota-se que há similaridade com o espectro de CD experimental, considerando a presença de duas bandas e com sinal positivo, porém as regiões dos picos divergem. Contudo, apesar da variação, os resultados indicam que o LaPPS54 foi induzido nas blendas aquiral:quiral dos filmes na forma de rotação anti-horária do polímer, mesmo sentido adotado pelo polímero quiral LaPPS73, responsável pela indução.

FIGURA 59 - ESPECTROS ELETRÔNICOS CALCULADOS DO LAPPS54, DE (I) ABSORÇÃO E (II) DICROISMO CIRCULAR



Fonte: A autora (2020)

5.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Nesta seção serão apresentados resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Confocal realizadas nos materiais, com objetivo de explorar a morfologia dos polímeros e suas misturas.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas de forma exploratória, uma vez que são imagens adquiridas mais rapidamente e não necessitam de acessórios para o equipamento (como o caso da AFM), para extrair informações preliminares da superfície da amostra. As imagens foram obtidas apenas dos LaPPS73 e B5.

A imagem de MEV do LaPPS73 é apresentada na FIGURA 60. Verifica-se que o polímero apresenta uma superfície lisa e uniforme. A imagem de MEV do B5 é apresentada na FIGURA 61, em dois pontos distintos da amostra.

FIGURA 60 - MEV LAPPS73 EM SUBSTRATO DE ITO COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 120 °C POR 2 HORAS

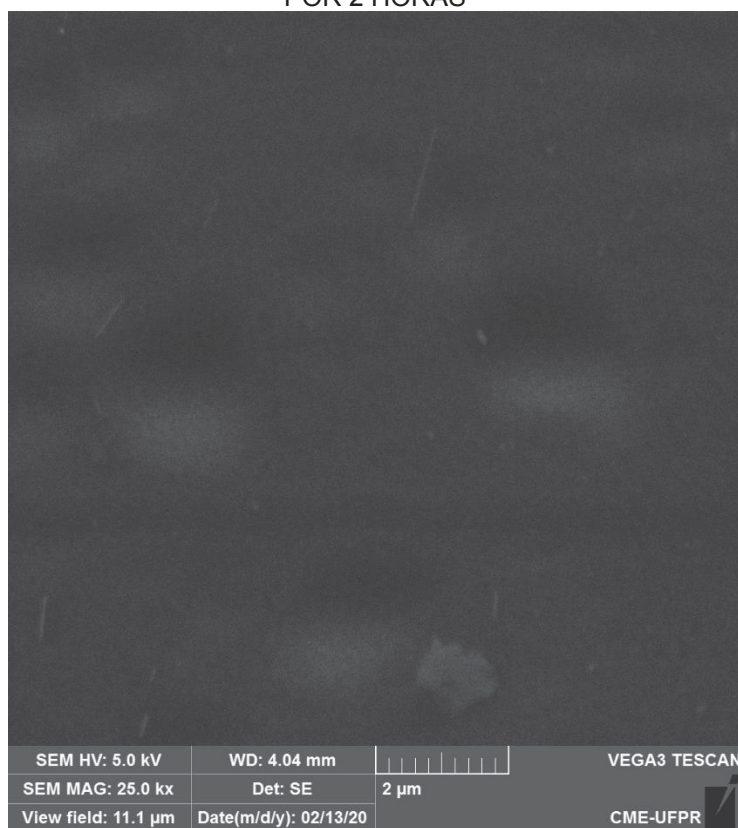
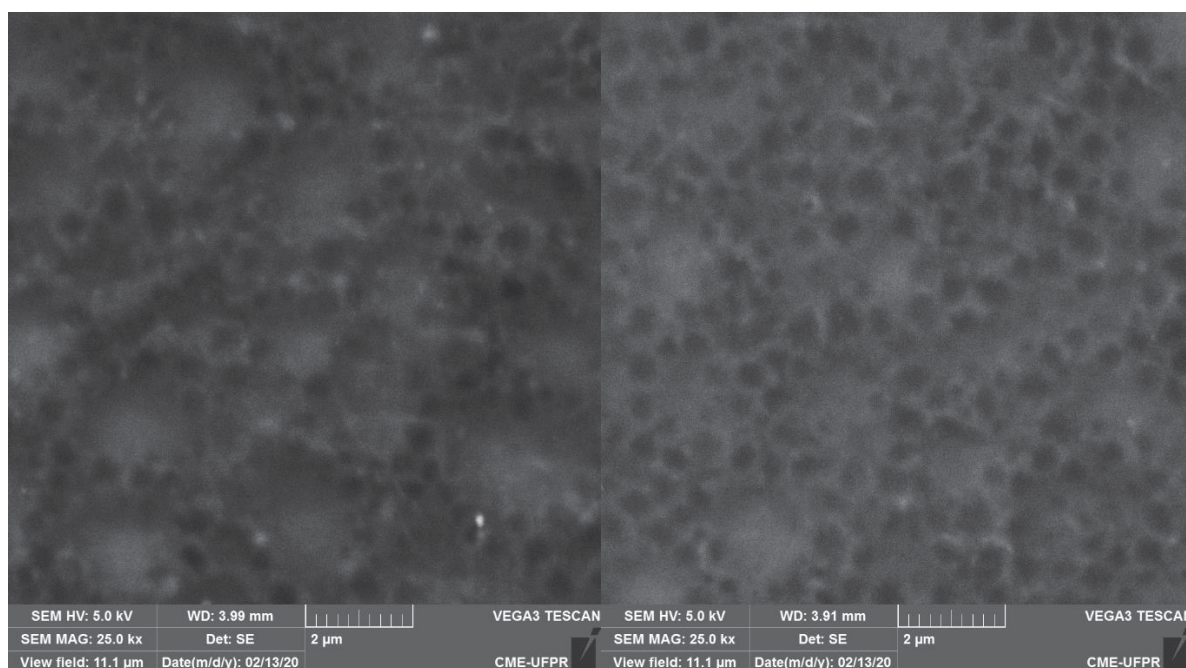


FIGURA 61 - MEV B5 EM SUBSTRATO DE ITO COM TRATAMENTO TÉRMICO



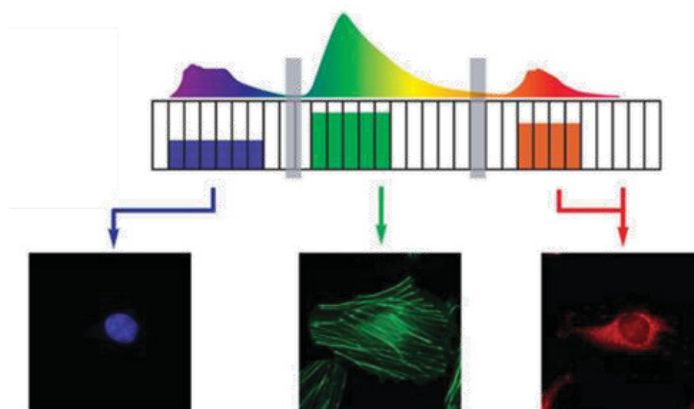
As imagens apresentaram uma superfície lisa e pouco contraste, sendo pouco informativas. Porém foi possível verificar que a blenda apresenta morfologia bastante diferente quando comparada ao LaPPS73 puro.

5.4.2 Microscopia confocal

A técnica de microscopia confocal é amplamente empregada na área biológica para construção de imagens tridimensionais, utilizando características fluorescentes das amostras. Consiste na incidência de um laser sobre a amostra, e a luz emitida passa por uma série de filtros e planos focais para formar a imagem.

O grande destaque da técnica é a capacidade de separar os comprimentos de onda da luz emitida por meio da utilização de filtros, e assim construir imagens diferentes para cada região de emissão, conforme exemplo mostrado na FIGURA 62.

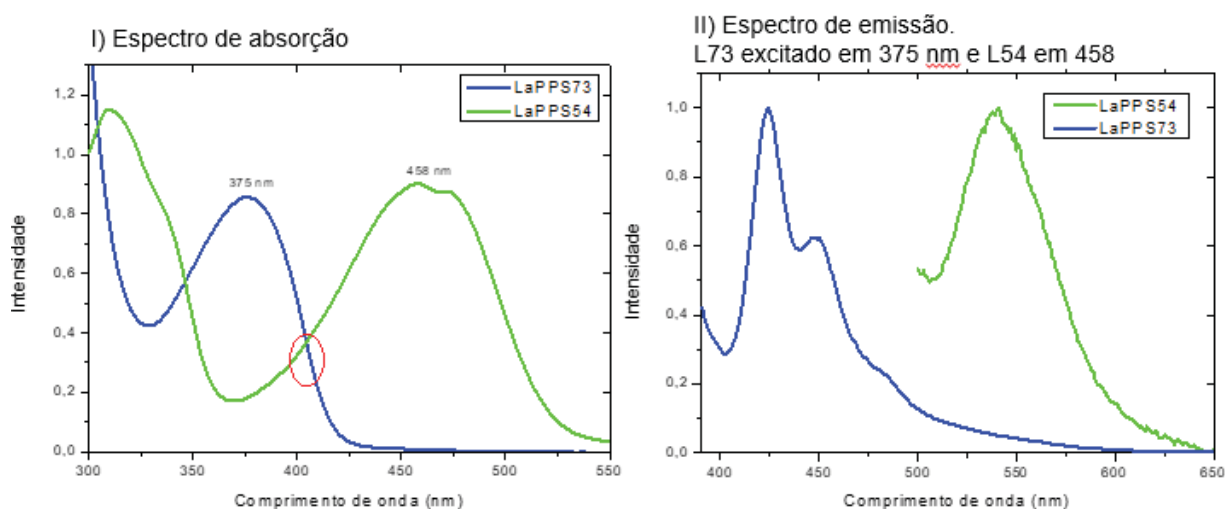
FIGURA 62 – EXEMPLO DE CONSTRUÇÃO DE IMAGEM COM A SEPARAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE EMISSÃO



FONTE: adaptada [76]

Partindo das características fluorescentes do LaPPS73 e LaPPS54, que possuem uma região de absorção em comum, (Figura 63 - I) e regiões de emissões diferentes (Figura 63 - II) é possível excitar ambos os polímeros com o mesmo laser e obter imagens de cada material separadamente.

FIGURA 63 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO LAPPS73 E LAPPS54 EM FILME



Para cada amostra, foram obtidas 3 imagens em diferentes filtros, canal 1 que detecta comprimentos de onda de emissão na região do azul (425 a 475 nm), em que somente há emissão do LaPPS73; canal 2 que detecta comprimentos de onda de emissão na região do verde (500 a 550 nm), resposta somente o LaPPS54; e o canal da transmitância, que constrói a imagem com a luz transmitida, útil para verificação de eventuais defeitos no filme.

Inicialmente realizou-se as análises dos polímeros puros, para identificar o comportamento de ambos. As imagens de microscopia dos polímeros puros (com 600x de aumento) são apresentados na FIGURA 64 para o LaPPS73 e FIGURA 65 para o LaPPS54.

FIGURA 64 - MICROSCOPIA CONFOCAL DO LAPPS73. I) CANAL 1 - DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DO LAPPS73; II) CANAL 2: NENHUMA DETECÇÃO; III) CANAL 3: LUZ TRANSMITIDA

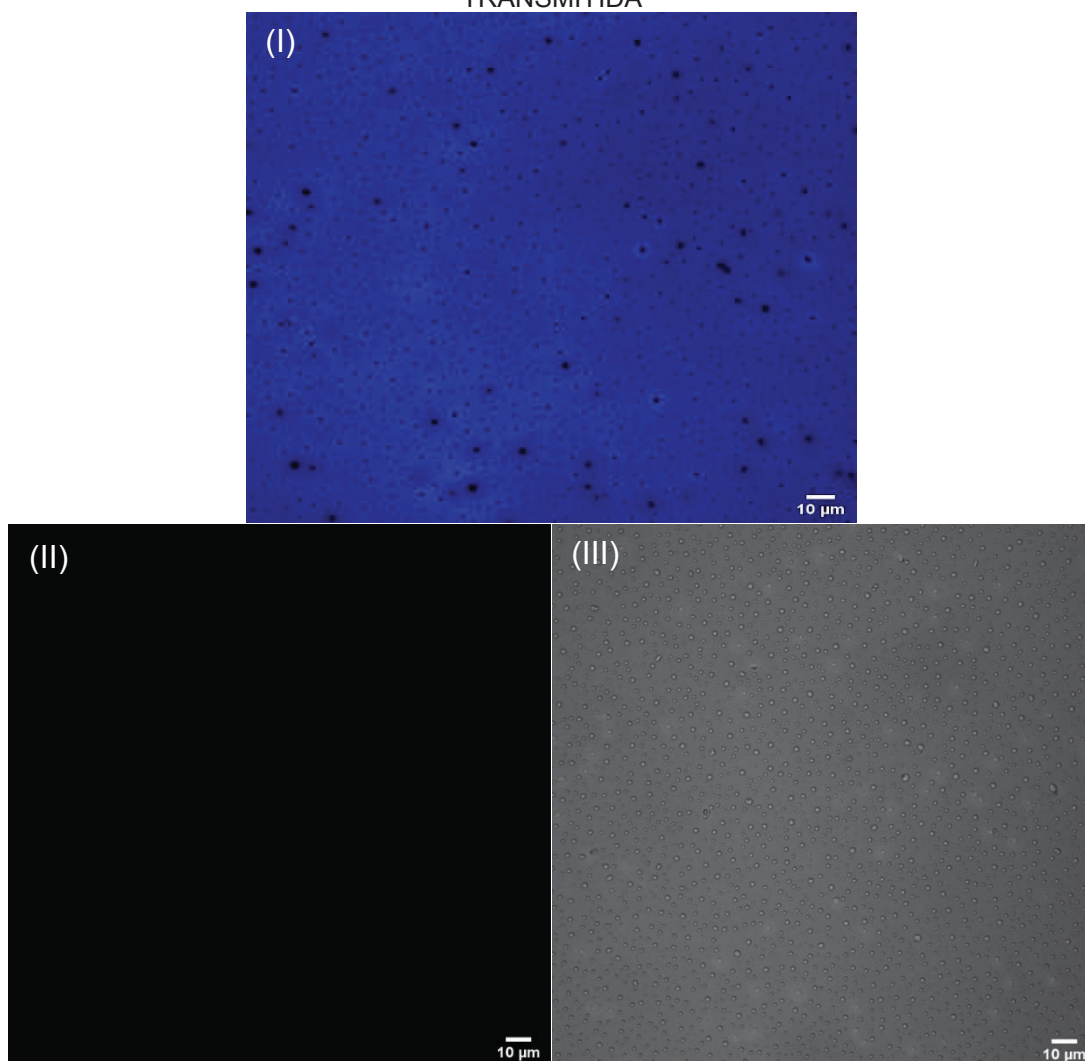
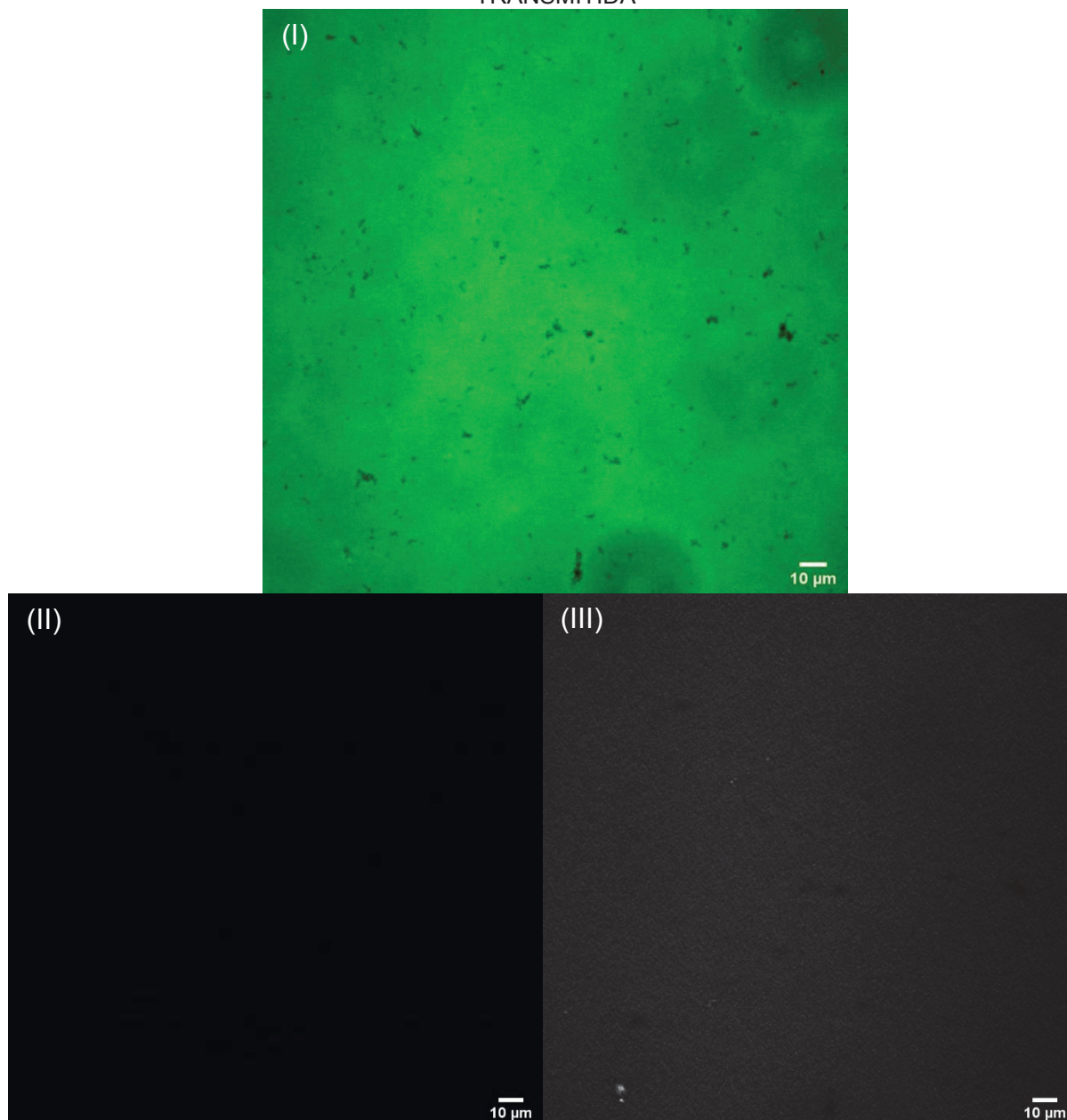


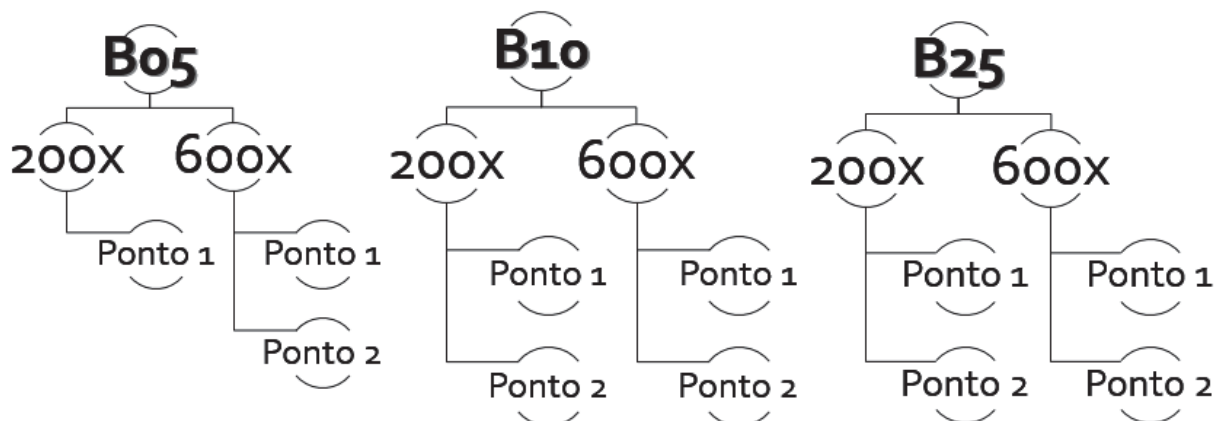
FIGURA 65 - MICROSCOPIA CONFOCAL DO LAPPS54. I) CANAL 2 - DETECÇÃO DA FLUORESCÊNCIA DO LAPPS54. II) CANAL 1: NENHUMA DETECÇÃO. III) CANAL 3: LUZ TRANSMITIDA



Com isto, verificou-se que no canal 1 há resposta somente do LaPPS73 (FIGURA 64 – I e FIGURA 65 - II) e que no canal 2 há resposta somente do LaPPS54 (FIGURA 65 - II e FIGURA 65 - I). Desta forma, é possível distinguir os dois polímeros nas imagens das blendas, que são apresentadas a seguir

Para cada blenda, foram feitas medidas com duas ampliações (200x e 600x) e, para cada amplificação, tirou-se imagens em dois pontos distintos do filme, para avaliar sua homogeneidade, conforme ilustrado na FIGURA 66.

FIGURA 66 - FLUXOGRAMA ILUSTRANDO A DISTRIBUIÇÃO DAS IMAGENS APRESENTADAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL



Para melhor visualização das estruturas formadas na imagem aplicou-se um contraste de cor no software Fiji [77].

As microscopias das blendas são apresentadas a seguir.

- B05 200x ampliação (FIGURA 67);
- B05 600x ampliação (FIGURA 68);
- B10 200x ampliação (FIGURA 69);
- B10 600x ampliação (FIGURA 70);
- B25 200x ampliação (FIGURA 71);
- B25 600x ampliação (FIGURA 72).

FIGURA 67 - IMAGEM B05 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2

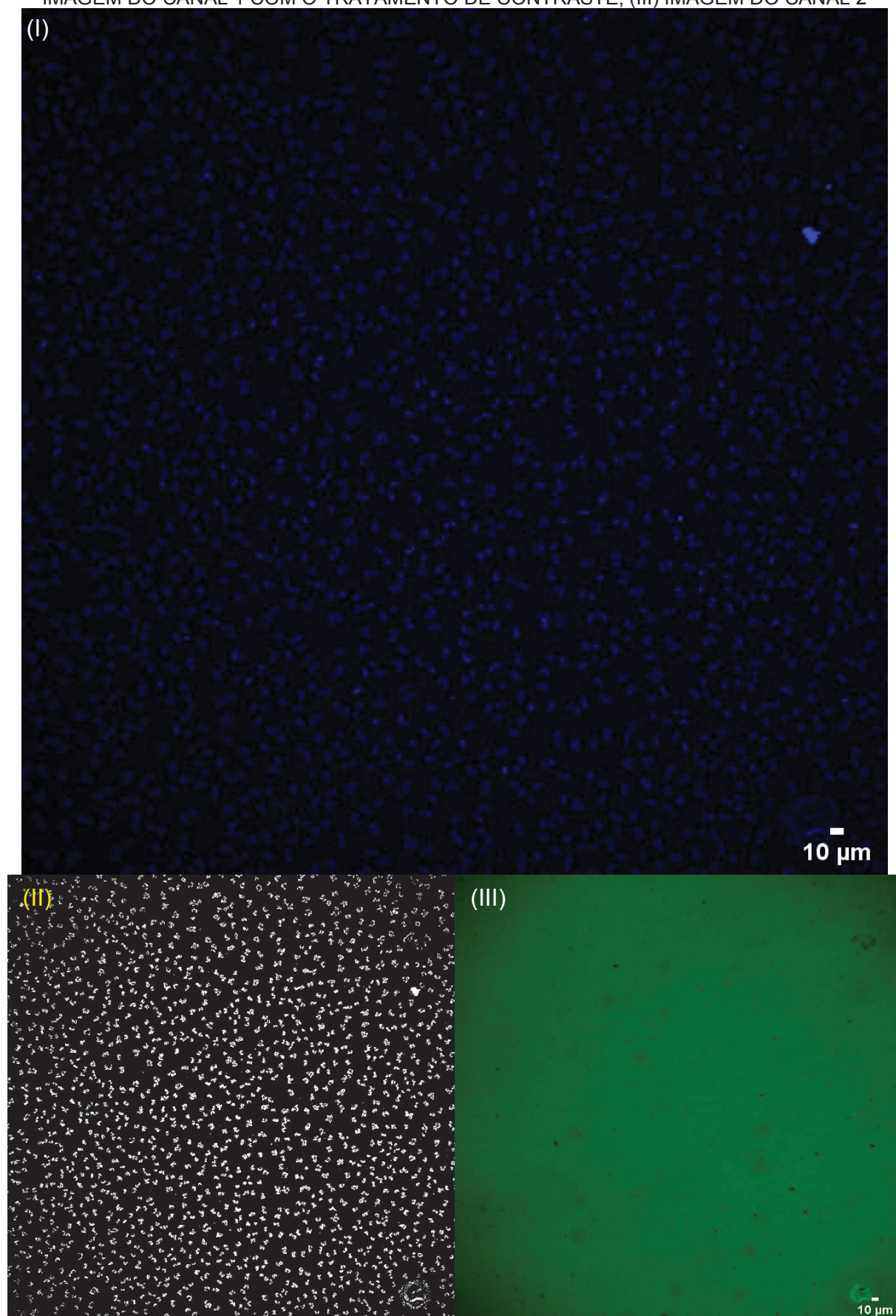


FIGURA 68 - IMAGEM B05 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2

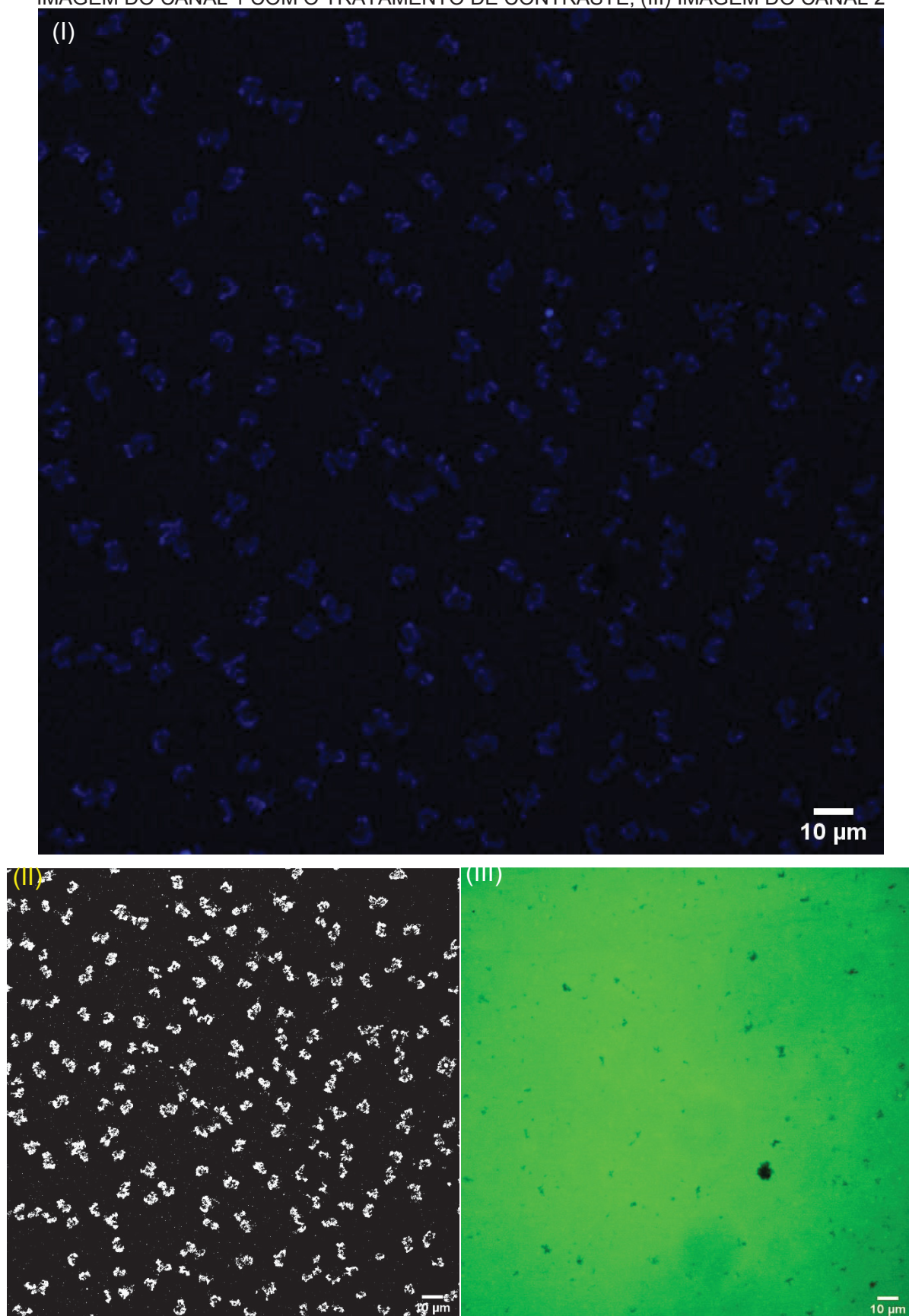


FIGURA 69 - IMAGEM B10 - 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2

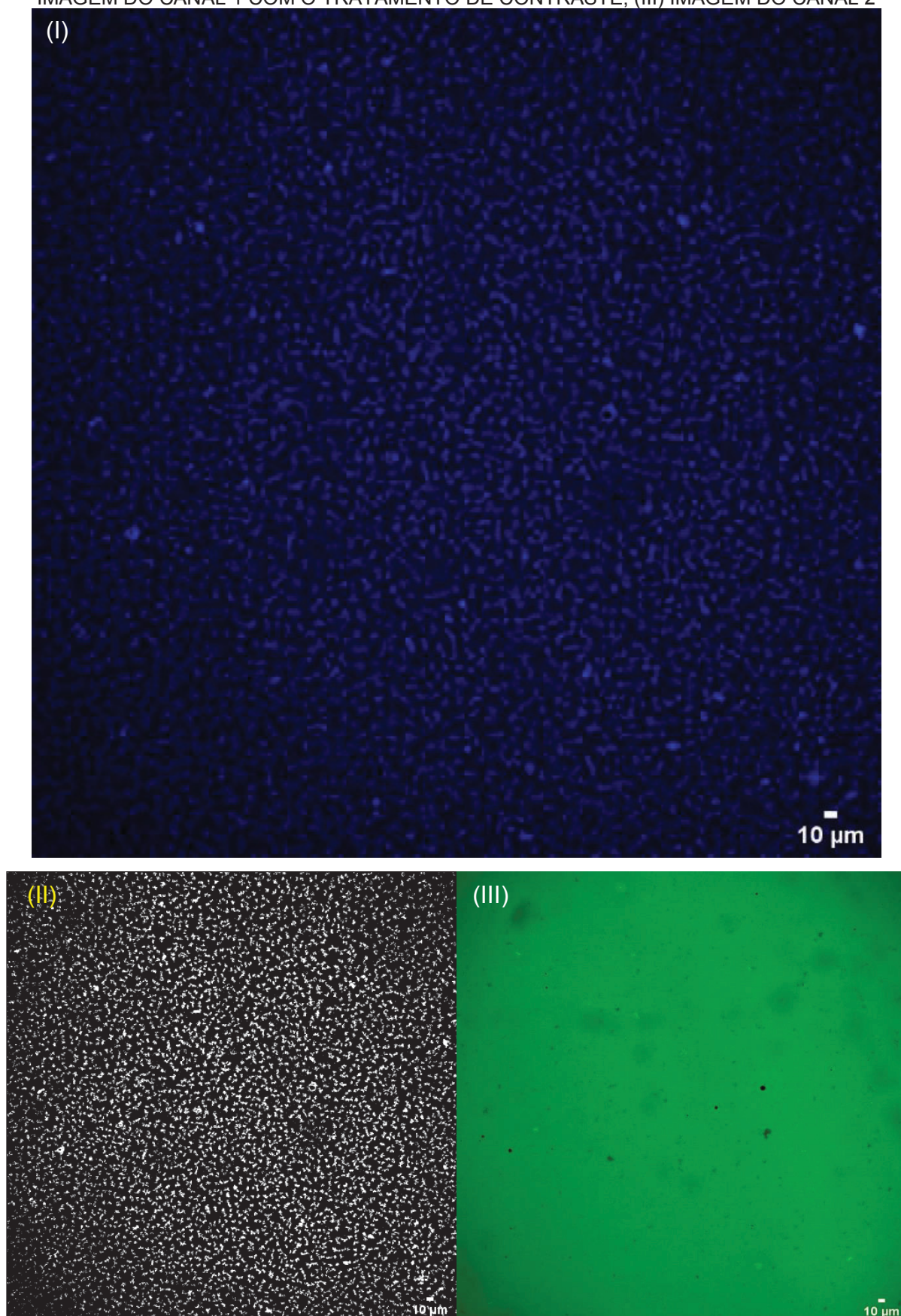


FIGURA 70 - IMAGEM B10 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2

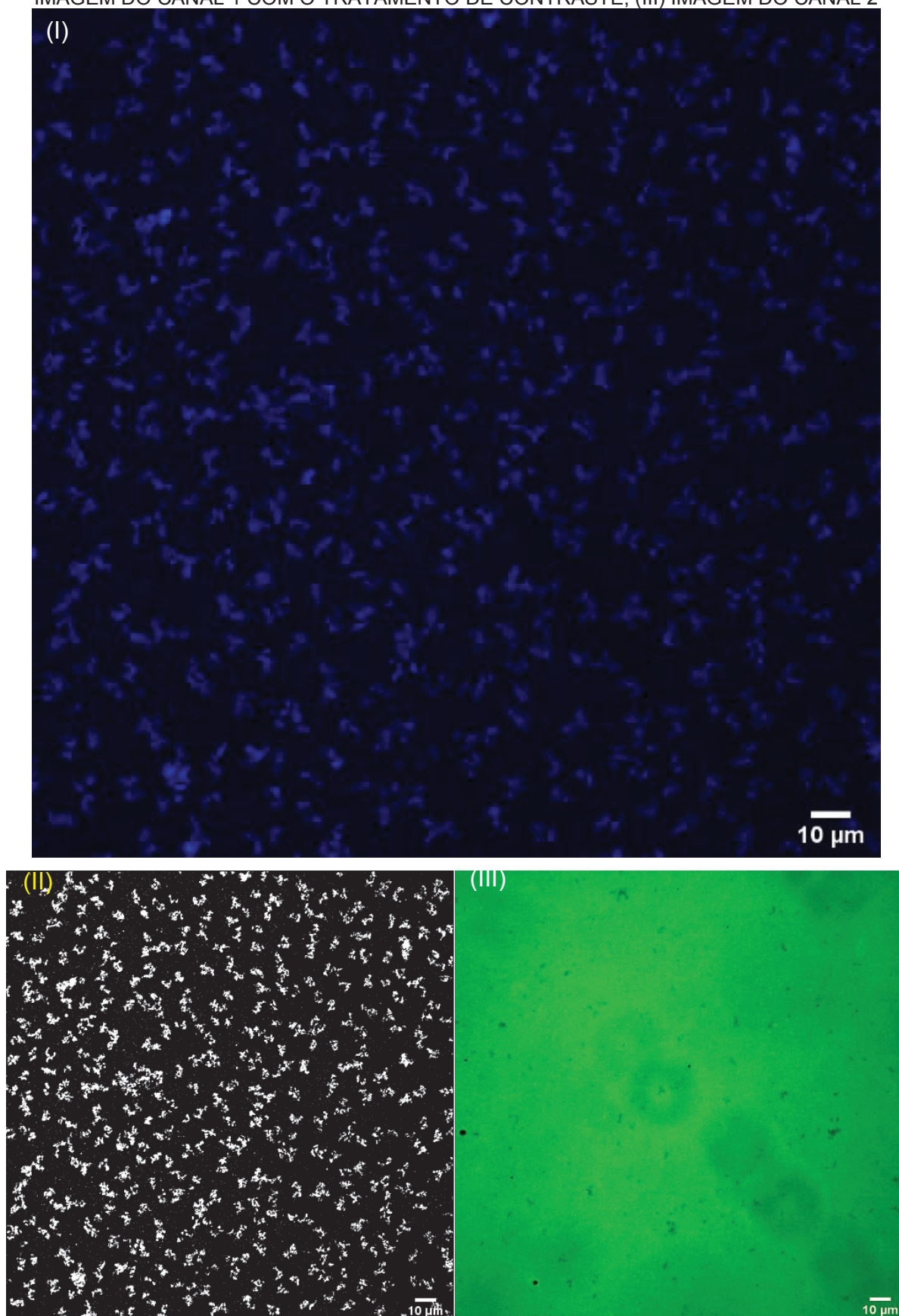


FIGURA 71 - IMAGEM B25 - 200X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2

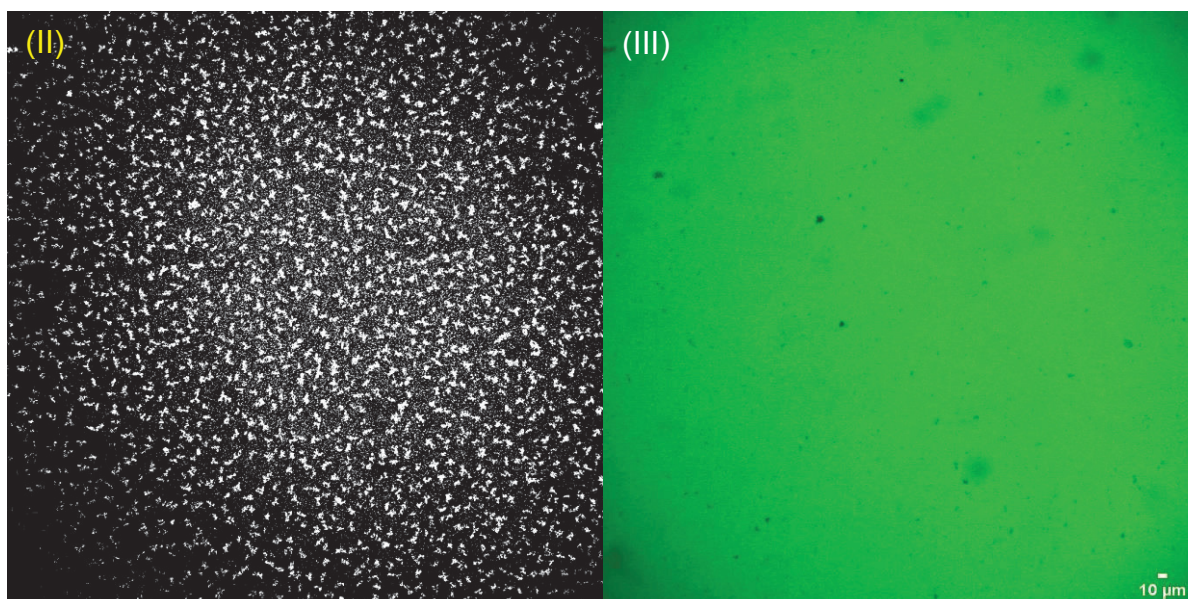
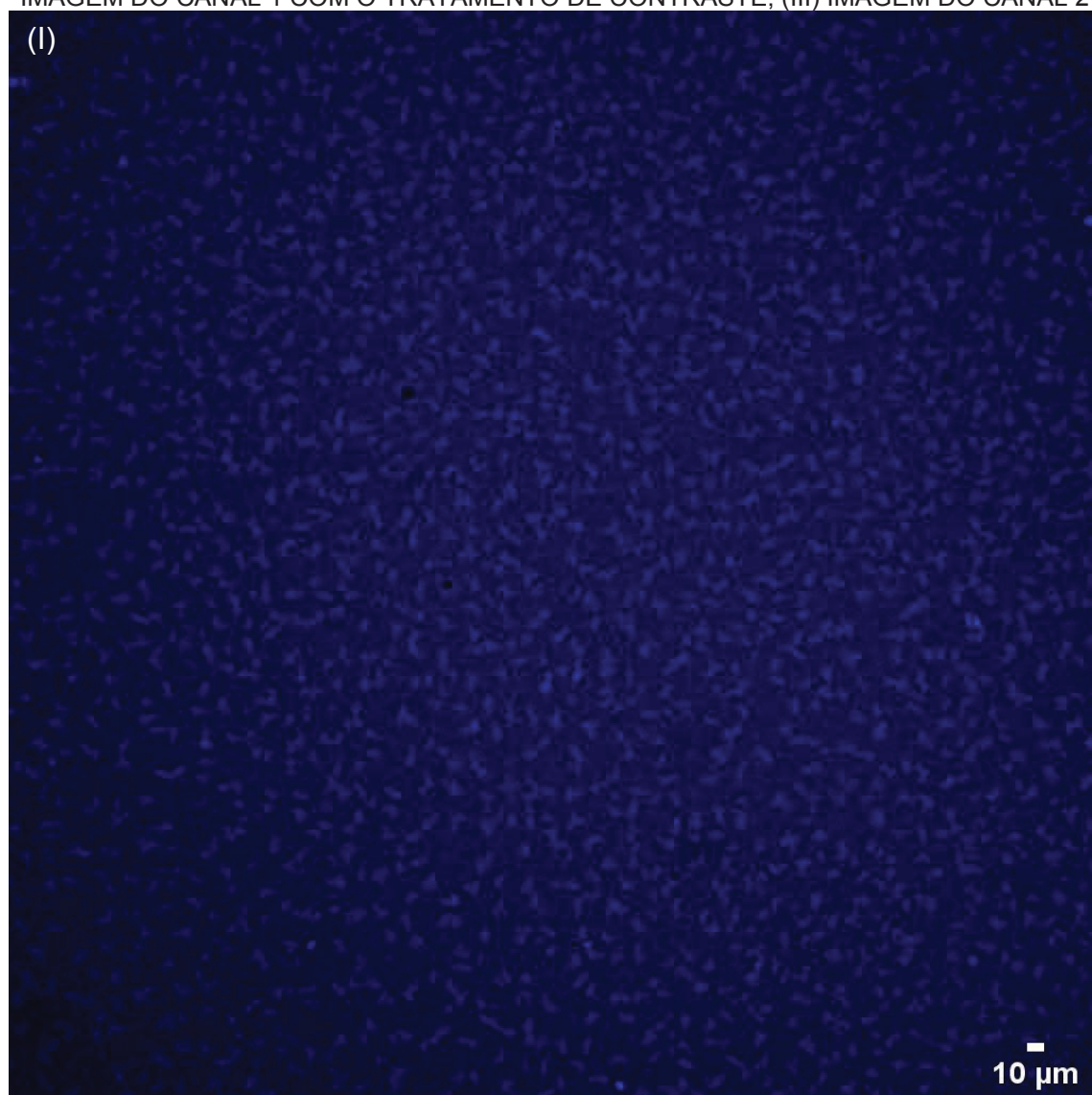
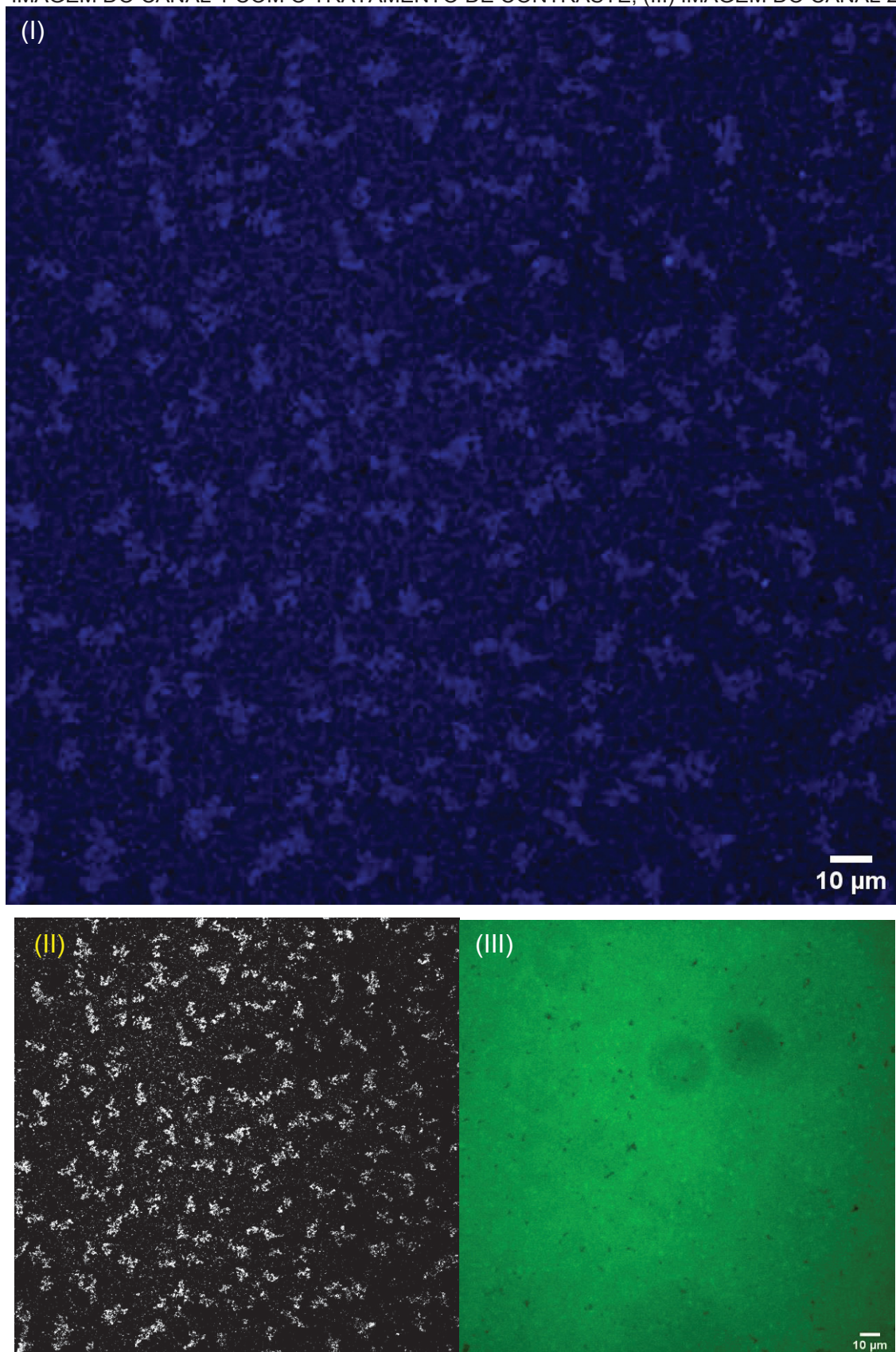


FIGURA 72 - IMAGEM B25 - 600X - PONTO 1. EM (I) É APRESENTADO A IMAGEM DO CANAL 1; (II) IMAGEM DO CANAL 1 COM O TRATAMENTO DE CONTRASTE; (III) IMAGEM DO CANAL 2



Nas microscopias, foi possível distinguir somente o LaPPS73, que estava presente em menor quantidade na matriz. O canal de detecção do LaPPS54 mostrou somente uma imagem lisa brilhante em verde, semelhante ao LaPPS54 puro. Isto ocorre pela alta intensidade de emissão do LaPPS54 que satura o detector, impossibilitando a distinção de estruturas. Somente na B25 com 600x de ampliação (Figura 72, III) observou-se pequenos pontos distintos das outras imagens, porém apresentou pouca resolução.

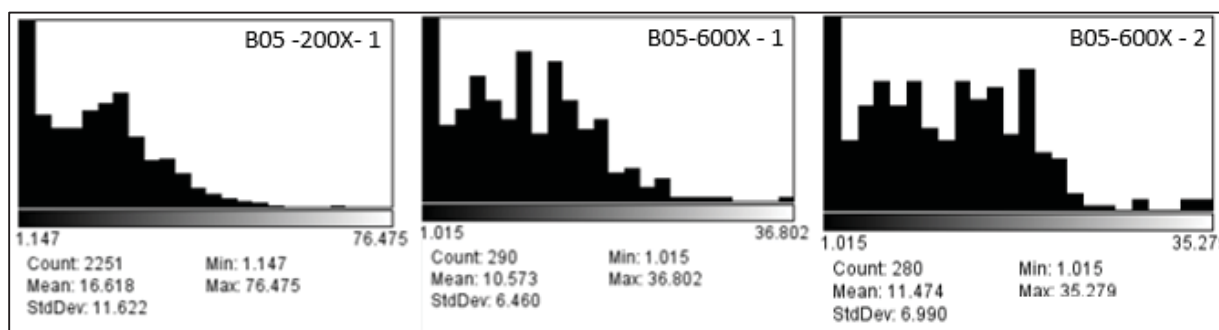
É possível verificar que nas blendas ocorre uma distribuição homogênea do LaPPS73, isto é, não houve a formação de duas fases ou regiões separadas dos dois polímeros. Uma análise visual das estruturas supramoleculares mostra um padrão morfológico, semelhante a estruturas helicoidais, indicadas na literatura como responsáveis pelas atividades ópticas [74][19][78][43][79].

A resposta óptica observada no espectro de CD é correspondente ao LaPPS54, da qual não foi possível distinguir sua organização nas imagens.

Para estimar o tamanho das partículas detectadas, o tamanho médio e distribuição, foram feitas medidas de área de partículas detectadas pelo software Fiji, que são apresentadas na forma de histogramas.

Os histogramas para B05 são apresentados na FIGURA 73.

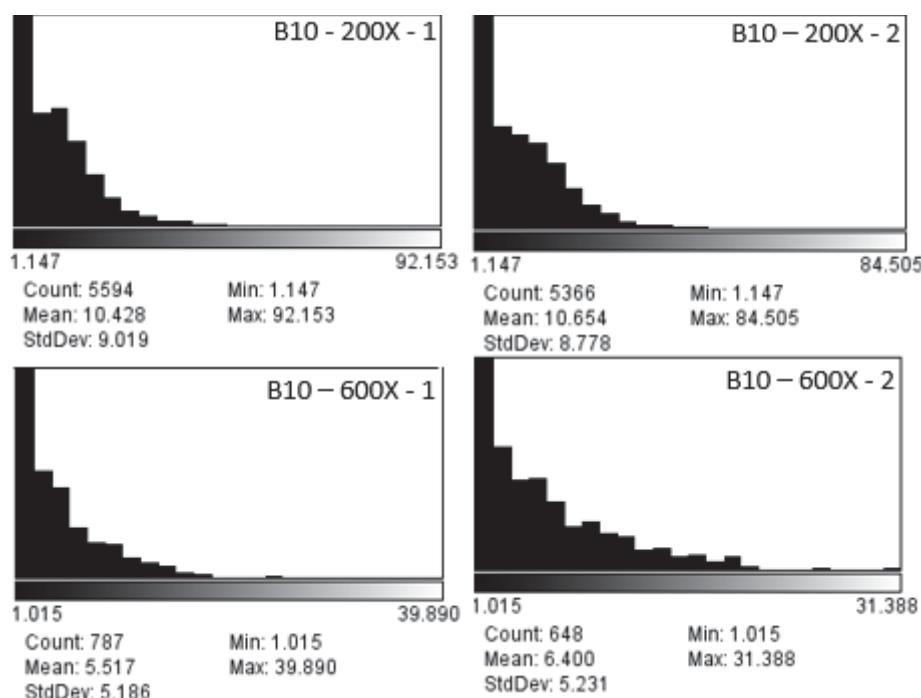
FIGURA 73 - HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS PARA B05



Tem-se as seguintes informações nas imagens: Count = número de partículas detectadas (filtros utilizados: tamanho mínimo 1 μ m). Mean = tamanho médio das partículas. StdDev = desvio padrão. Min = tamanho mínimo. Max = tamanho Máximo.

Para a imagem B05-200X-1 que apresenta menor ampliação, tem-se o maior número de partículas detectadas, e com isso, aumento dos erros, uma vez que duas partículas próximas podem ser identificadas como uma. Para as demais, tem-se resultados bem semelhantes, com tamanho médio de 10,6 e 11,5 μ m² (B05-600X-1 e B05-600X-2, respectivamente).

FIGURA 74 - HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS PARA B10



Para as imagens com 10% de LaPPS73 observou-se uma distribuição de tamanho mais homogênea. Novamente para as amostras com menores ampliações (B10-200X-1 e B10-200X-2), tem-se um maior número de partículas detectadas e um maior desvio- padrão, porém menos pronunciado que no B05. Para as imagens com ampliação de 600x tem-se uma distribuição bastante semelhante.

Não foi possível realizar medidas de área das amostras B25, pois o software apresenta dificuldade para detectar as fronteiras dos agregados, uma vez que com o aumento da quantidade estas ficam sobrepostas. O mesmo foi verificado aplicando-se o filtro de contraste (Figura 71-II e 72-II), que os agregados em branco são confundidos com o fundo.

Na TABELA 5 é apresentado um sumário com as informações de área de agregado e desvio padrão de todas as amostras.

TABELA 5 - SUMÁRIO DAS MEDIDAS DE ÁREA E DESVIO PADRÃO DAS ANÁLISES DE MICROSCOPIA CONFOCALL

Amostra	Área Média (μm^2)	Desvio Padrão
B05 - 200X - 1	16,6	11,6
B05 - 600X - 1	10,6	6,5
B05 - 600X - 2	11,5	7,0
B10 - 200X - 1	10,4	9,0
B10 - 200X - 2	10,6	8,8
B10 - 600X - 1	5,5	5,2
B10 - 600X - 2	6,4	5,2

Fonte: A autora (2020).

A seguir são apresentadas as imagens obtidas no canal 1 das blendas com a aplicação de zoom para melhor visualização dos agregados.

- B05 200x e 600x ampliação (FIGURA 75);
- B10 200x e 600x ampliação (FIGURA 76);
- B25 200x e 600x ampliação (FIGURA 77).

FIGURA 75 – B05 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO

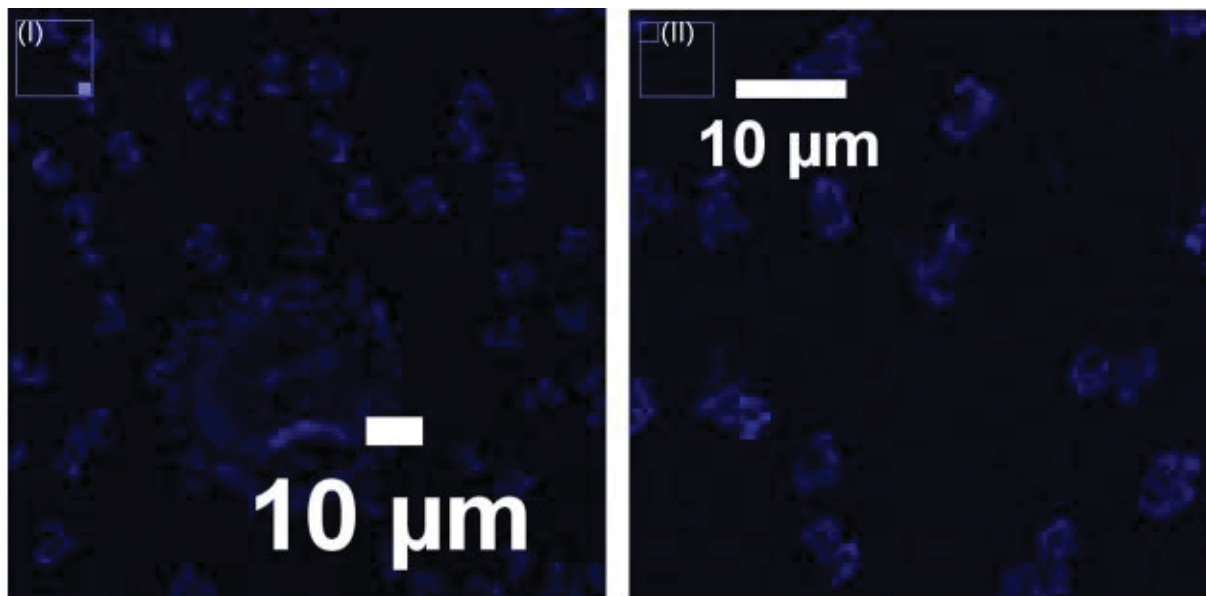


FIGURA 76 – B10 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO

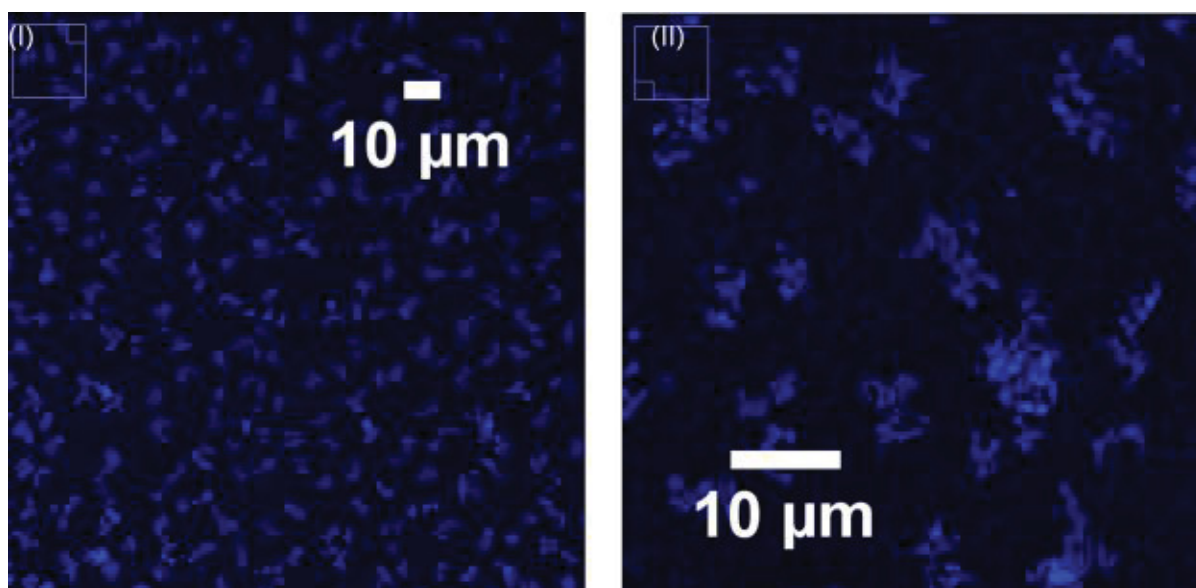
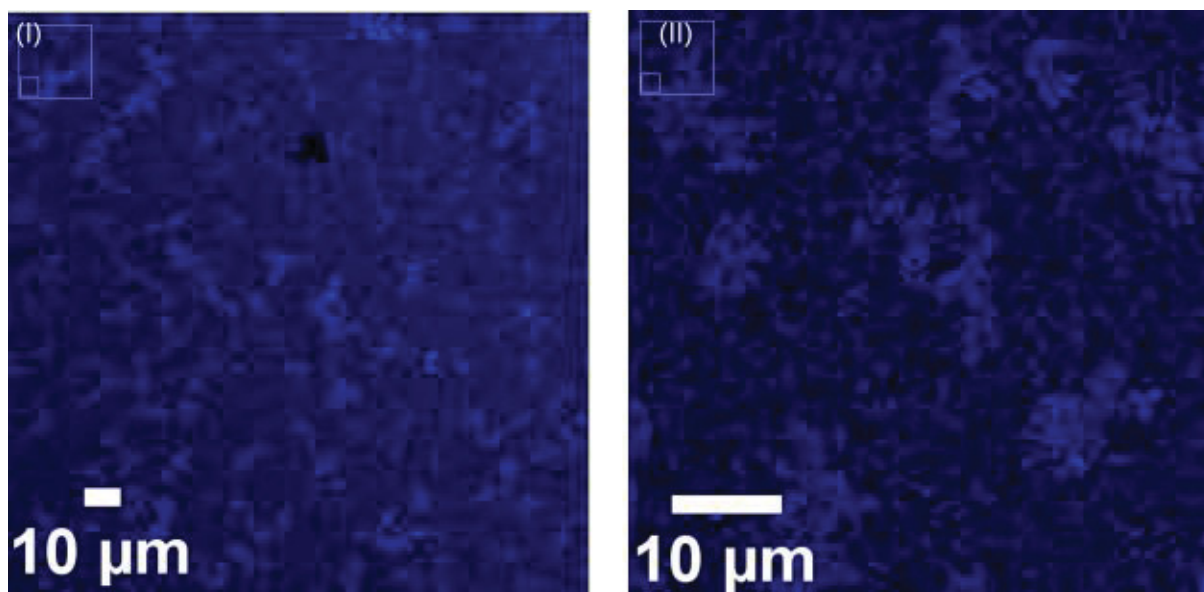


FIGURA 77 - B25 COM ZOOM APLICADO. EM (I) 200X E EM (II) 600X DE AMPLIAÇÃO



Foram feitas medidas manuais de comprimento dos agregados utilizando o software Fiji, os pontos de iniciais e finais foram definidos nas extremidades mais distantes. Os resultados estão organizados na Tabela 6.

TABELA 6 - COMPRIMENTO DOS AGREGADOS POR IMAGEM

Amostra/ Comprimento (μm)	B05 200x	B05 600x	B10 200x	B10 600x	B25 200x	B25 600x
	8,7	5,7	5,9	6,2	10,6	7,4
	6,8	5,8	8,1	5,3	8,4	5,6
	7,9	5,8	10,9	4,2	6,4	5,7
	11,0	6,8	7,5	5,1	10,7	9,1
	6,7	6,5	6,9	7,8	6,9	7,1
	7,0	7,0	6,9	5,5	11,4	5,5
	7,7	-	7,4	-	10,1	-

FONTE: A autora (2020).

As hipóteses levantadas sobre a origem do fenômeno de indução de quiralidade consideravam se o fenômeno é originado na interface entre os dois polímeros, contudo, com o aumento da concentração do polímero quiral, aumenta-se a interface do sistema, mas não se observa o aumento do dicroísmo circular ou do g_{abs} proporcionalmente.

Com o aumento da quantidade do LaPPS73, verificou-se através das medidas de tamanho, que não há o aumento proporcional da área ou comprimento dos agregados, verifica-

se que estes se mantem dentro da mesma ordem de grandeza (com alguns desvios). Ou seja, aumento a quantidade de LaPPS73, aumenta-se a quantidade dos agregados formados, não o seu tamanho, desta forma, verifica-se que o sistema se organiza numa forma média, independentemente das proporções entre os polímeros.

Uma proposta de interpretação do fenómeno é que as alquilas quirais do LaPPS73 induzem uma quebra de simetria no polímero LaPPS54 que induz sua vizinhança, formando supra estruturas, até que as atrações se tornam fracas e forma-se um novo agregado. Cada ponto de interação local que origina uma quebra de simetria contribui para um somatório final que origina a atividade óptica.

5.4.3 Considerações parciais

Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se que o polímero LaPPS73 apresenta um filme liso, enquanto a blenda B05 apresenta um filme com estruturas distintas. Identificou-se, assim, que houve variação da morfologia dos filmes dos polímeros puros em relação às blendas.

Com a utilização da microscopia confocal, foi possível identificar estruturas agregadas formadas pelo LaPPS73.

É possível melhorar a resolução da microscopia confocal com a utilização de porta-amostras adequados e recobrimento da amostra com resina apropriada, e desta forma aumentar a resolução e obter informações mais assertivas das imagens, tamanho e forma dos agregados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi possível sintetizar dois polímeros através da policondensação de Suzuki e a caracterização estrutural por técnicas de RMN, FTIR e SEC.

As caracterizações fotofísicas dos polímeros foram realizadas por análises de absorção, emissão e dicroísmo circular e foi avaliada a influência do tratamento térmico e a variação dos substratos dos filmes poliméricos.

Foi determinado o fator de dissimetria (g_{abs}) para cada polímero e blendas.

Obteve-se um sistema em que ocorreu a formação de uma estrutura supramolecular quiral, atribuída a quebra de simetria gerada pela interação entre os dois polímeros, utilizando-se o princípio de sargentos e soldados.

As blendas formadas foram compatíveis e estáveis. Os resultados foram reprodutíveis em variados meios e com propriedades ópticas distintas dos componentes puros mostrando a interação entre eles.

Para continuidade do estudo, sugere-se a investigação do sistema através da regra da maioria, isto é, variar as proporções do polímero quiral de 50 a 100% no meio, a fim de encontrar a concentração que apresente a razão ótima entre os componentes.

Além disto, há incertezas com relação a origem do efeito, e assim sendo análises morfológicas com técnicas com maiores resoluções serão uteis para investigar a organização das estruturas poliméricas.

A investigação das propriedades elétricas do sistema é de grande importância, uma vez que os polímeros conjugados são amplamente utilizados na área da eletrônica. Como trabalhos futuros é interessante a realização de medidas de condutividade elétrica nos polímeros isolados e nas blendas, a fim de verificar se as mudanças observadas favorecem o transporte de cargas.

REFERÊNCIAS

- [1] Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- [2] The Nobel Prize in Chemistry 2000. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>. Acesso em: 14 ago. 2018.
- [3] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- [4] Clery, D. After years in the dark, electric plastic finally shines. **Science (New York, N.Y.)**, v. 263, n. 5154, p. 1700–2, 1994.
- [5] CAMPOS, E.C.G. **Síntese e caracterização das propriedades eletro-ópticas de dois copolímeros alternados de fluoreno e terpiridina**. Dissertação. Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [6] Pron, A. & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science (Oxford)**.
- [7] Verswyvel, M.; Koeckelberghs, G. Chirality in conjugated polymers: When two components meet. **Polymer Chemistry**, v. 3, n. 12, p. 3203–3216, 2012.
- [8] Kumar, R.; Singh, S.; et al. Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications. **International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 11, 2015.
- [9] Akcelrud, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 6, p. 875–962, 2003.
- [10] Das, R.; He, X.; et al. **Flexible, Printed and Organic Electronics 2020-2030: Forecasts, Technologies, Markets**. 2020. Disponível em: < <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2020-2030-forecasts-technologies-markets/687>>. Acesso em: 18 ago. 2020.
- [11] Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/~ineo/>>. Acesso em: 03 ago. 2018.
- [12] Bruice, P.Y. **Química Orgânica**. Pearson Universidades, 2005.
- [13] Douglas, J.D. **The Development of Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics**. Tese. University of California, Berkeley, 2013.
- [14] Hümmelgen, I.A.; Roman, L.S.; et al. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.
- [15] Harris, D.C. **Análise Química Quantitativa**. LTC, 2008.
- [16] Scherf, U.; Neher, D. **Advances in Polymer Science**. Berlin: Springer, 2008.
- [17] Campos, E.C.G.; Zanlorenzi, C.; et al. Synthesis and Characterization of a Multifunctional Conjugated Polymer. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2018, 2018.

- [18] Monkman, A.; Rothe, C.; et al. Polyfluorene photophysics. **Advances in Polymer Science**, v. 212, n. 1, p. 187–225, 2008.
- [19] Yamada, T.; Nomura, K.; et al. Noticeable Chiral Center Dependence of Signs and Magnitudes in Circular Dichroism (CD) and Circularly Polarized Luminescence (CPL) Spectra of all - Trans -Poly(9,9-dialkylfluorene-2,7-vinylene)s Bearing Chiral Alkyl Side Chains in Solution, Aggregates, an. **Macromolecules**, v. 51, n. 6, p. 2377–2387, 2018.
- [20] Bowden, K.; Cockerill, A.F. The effect of substituents on the acidity of fluorene. **Chemical Communications (London)**, n. 19, p. 989, 1967.
- [21] Abbel, R.; Schenning, A.P.H.J.; et al. Molecular weight optimum in the mesoscopic order of chiral fluorene (Co)polymer films. **Macromolecules**, v. 41, n. 20, p. 7497–7504, 2008.
- [22] Deng, J.; Yu, L.; et al. Synthesis and Optoelectric Properties of Fluorene alt Benzene Organic Phosphorescent Polymers Containing Pendent Cyclometalated Iridium Complex 1. v. 56, n. 6, p. 830–836, 2014.
- [23] Zhou, H., Yang, L., & You, W. (2012). Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. **Macromolecules**, 45(2) , 607–632.
- [24] Turchetti, D.A.; Rodrigues, P.C.; et al. Photophysical properties of a fluorene-bipyridine copolymer and its complexes with europium. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 1–2, p. 35–43, 2012.
- [25] Esashika, K.; Yoshizawa-Fujita, M.; et al. Synthesis and optical properties of poly(thiophene-fluorene) copolymers with benzothiazole moiety. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 21–22, p. 2184–2187, 2009.
- [26] Cuendias, A. de; Urien, M.; et al. Novel EDOT and fluorene-based electroluminescent “bricks” as materials for OLEDs. **Organic Electronics**, v. 7, n. 6, p. 576–585, 2006.
- [27] Cheremisinoff, N.P. **Handbook of polymer science and technology**. M. Dekker, 1989.
- [28] Akcelrud, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole, 2007.
- [29] Hussain, S.A.; Bhattacharjee, D. Langmuir-Blodgett films and molecular electronics. **Modern Physics Letters B**, v. 23, n. 29, p. 3437–3451, 2009.
- [30] Liu, M.; Zhang, L.; et al. Supramolecular chirality in self-Assembled systems. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p. 7304–7397, 2015.
- [31] Sundararajan, P.R. **Physical Aspects of Polymer Self - Assembly**. 2017.
- [32] Hegstrom, R.A. & Kondepudi, D.K. (1990). The Handedness of the Universe. **Scientific American**, 262, 108–115.
- [33] Sasaki, T.; Hisaki, I.; et al. Linkage control between molecular and supramolecular chirality in 21-helical hydrogen-bonded networks using achiral components. **Nature Communications**, v. 4, p. 1787, 2013.
- [34] Yashima, E.; Maeda, K.; et al. Helicity induction and dynamics of poly(bis(4-carboxyphenoxy)phosphazene) with optically active amines. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 890, 2000.
- [35] Yang, Y.; Zhang, Y.; et al. Supramolecular Helices: Chirality Transfer from Conjugated Molecules to Structures. **Advanced Materials**, v. 25, n. 42, p. 6039–6049, 2013.

- [36] Bai, C.; Liu, M. From chemistry to nanoscience: Not just a matter of size. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 10, p. 2678–2683, 2013.
- [37] Nakano, T. Tricks of light on helices: Transformation of helical polymers by photoirradiation. **Chemical Record**, v. 14, n. 3, p. 369–385, 2014.
- [38] Choi, S.W., Kawauchi, S., Ha, N.Y., & Takezoe, H. (2007). Photoinduced chirality in azobenzene-containing polymer systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 9(28), 3671–3681.
- [39] Miao, T.; Yin, L.; et al. Chirality construction from preferred π - π stacks of achiral azobenzene units in polymer: Chiral induction, transfer and memory. **Polymers**, v. 8, n. 6, 2018.
- [40] Zhao, Y.; Abdul Rahim, N.A.; et al. Supramolecular Chirality in Achiral Polyfluorene: Chiral Gelation, Memory of Chirality, and Chiral Sensing Property. **Macromolecules**, v. 49, n. 9, p. 3214–3221, 2016.
- [41] Verheyen, L.; Winter, J. De; et al. Effect of the Nature and the Position of Defects on the Chiral Expression in Poly(3-alkylthiophene)s. **Macromolecules**, v. 52, n. 22, p. 8587–8595, 2019.
- [42] Berova, N.; Nakanishi, K.; et al. **Circular dichroism : principles and applications**. Wiley-VCH, 2000.
- [43] Nowacki, B.; Oh, H.; et al. Design and synthesis of polymers for chiral photonics. **Macromolecules**, v. 46, n. 18, p. 7158–7165, 2013.
- [44] Zanlorenzi, C.; Nowacki, B.; et al. Expression of chirality amplification in self-assembled achiral/chiral polyfluorene blends. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 20, p. 6161–6168, 2019.
- [45] Green, M.M.; Reidy, M.P.; et al. Macromolecular stereochemistry: the out-of-proportion influence of optically active comonomers on the conformational characteristics of polyisocyanates. The sergeants and soldiers experiment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 16, p. 6452–6454, 1989.
- [46] Yashima, E.; Goto, H.; et al. Induced Helix of an Aliphatic Polyacetylene Detected by Circular Dichroism. **Polymer Journal**, v. 30, n. 1, p. 69–71, 1998.
- [47] Masayoshi, I.; Katsuhiro, M.; et al. Macromolecular Chirality Induction on Optically Inactive Poly(4-carboxyphenyl isocyanide) with Chiral Amines: A Dynamic Conformational Transition of Poly(phenyl isocyanide) **Derivatives**. 2002.
- [48] Khan, I.M. **Synthetic Macromolecules with Higher Structural Order: An Overview**. UTC, 2018.
- [49] Jimison, L.H.; Toney, M.F.; et al. Charge-Transport Anisotropy Due to Grain Boundaries in Directionally Crystallized Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). **Advanced Materials**, v. 21, n. 16, p. 1568–1572, 2009.
- [50] Ouchi, H.; Kizaki, T.; et al. Impact of helical organization on the photovoltaic properties of oligothiophene supramolecular polymers. **Chemical Science**, v. 9, n. 15, p. 3638–3643, 2018.
- [51] Zhao, Y.; Chen, H.; et al. Chirality induction of achiral polydialkylfluorenes by chiral solvation: Odd-even and side chain length dependence. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 17, p. 2295–2301, 2018.

- [52] Foster, S.; Deledalle, F.; et al. Electron collection as a limit to polymer:PCBM solar cell efficiency: Effect of blend microstructure on carrier mobility and device performance in PTB7:PCBM. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 14, p. 1–12, 2014.
- [53] NOWACKI, B.F. **Polímeros quirais conjugados para aplicação em metamateriais**. Tese. Universidade Federal do Paraná, 2015.
- [54] Abbel, R.; Wolffs, M.; et al. Side-chain degradation of ultrapure π -conjugated oligomers: Implications for organic electronics. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 597–602, 2009.
- [55] VIDAL, D.S.M. **Síntese total de produtos naturais isolados de edessa mediatunda (hemiptera: pentatomidae) e eleutherodactylus iberia (anura: eleutherodactylidae)**. Tese. Universidade Federal do Paraná, 2016.
- [56] Lee, C.; Yang, W.; et al. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- [57] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Fox, D.J., et al. (2009). Gaussian 09. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA*.
- [58] Gaussian.com | Expanding the limits of computational chemistry. Disponível em: <<https://gaussian.com/>>. Acesso em 07 out. 2020.
- [59] Carey, F.A. **Química orgânica. Vol. 1**. Porto Alegre: AMGH, 2011.
- [60] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Disponível em: <<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=889>>. Acesso em 08 jul 2019.
- [61] Appel, R. Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P–N Linkage. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 14, n. 12, p. 801–811, 1975.
- [62] Donald L. Pavia; Gary M. Lampman; et al. **Introdução à Espectroscopia**. Brasil: Cengage Learning, 2010.
- [63] Abbel, R.; Wolffs, M.; et al. Side-chain degradation of ultrapure π -conjugated oligomers: Implications for organic electronics. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 597–602, 2009.
- [64] Abbel, R.; Grenier, C.; et al. White-light emitting hydrogen-bonded supramolecular copolymers based on π -conjugated oligomers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 2, p. 833–843, 2009.
- [65] The Nobel Prize in Chemistry 2010. Disponível em <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>>. Acesso em 10 set 2018.
- [66] Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 7, p. 2457–2483, 1995.
- [67] Oh, H.S.; Liu, S.; et al. Chiral Poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and Nanocomposites with Gold Nanoparticles: Plasmonically and Structurally Enhanced Chirality. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 49, p. 17346–17348, 2010.
- [68] Oh, H.S.; Jee, H.; et al. Dramatic Structural Enhancement of Chirality in Photopatternable Nanocomposites of Chiral Poly(fluorene- alt -benzothiadiazole) (PFBT) in Achiral SU-8 Photoresist. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 24, p. 5074–5080, 2012.

- [69] Srinivasan, U.; Liepmann, D.; et al. Microstructure to substrate self-assembly using capillary forces. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 10, n. 1, p. 17–24, 2001.
- [70] Roberts, G. **Langmuir-Blodgett Films**. Springer, 2013.
- [71] Paterno, L.G.; Mattoso, L.H.C.; et al. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.
- [72] Lee, G.J.; Kang, M.; et al. Optical assessment of chiral-achiral polymer blends based on surface plasmon resonance effects of gold nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 53, n. 9, 2020.
- [73] Kulkarni, C.; Son, M.H.C. Van; et al. Molecular Design Principles for Achieving Strong Chiroptical Properties of Fluorene Copolymers in Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 17, p. 6633–6641, 2019.
- [74] Kulkarni, C.; Meskers, S.C.J.; et al. Amplifying Chiroptical Properties of Conjugated Polymer Thin-Film Using an Achiral Additive. **Macromolecules**, v. 51, n. 15, p. 5883–5890, 2018.
- [75] Cassemiro, S.M.; Grova, I.R.; et al. Interplay among electronic characteristics, morphology and device efficiency in three fluorene alternated copolymers. **Synthetic Metals**, v. 219, p. 60–66, 2016.
- [76] C2+ | Microscópios Confocais | Produtos | Nikon Instruments Inc. Disponível em < https://www.microscope.healthcare.nikon.com/pt_AMS/products/confocal-microscopes/c2/>. Acesso em 02 set. 2020.
- [77] Fiji: ImageJ, with “Batteries Included.” Disponível em < <https://fiji.sc/>>. Acesso em 06 out. 2020.
- [78] Baev, A.; Prasad, P.N. Chiral polymer photonics. **Optical Materials Express**, v. 7, n. 7, p. 2432, 2017.
- [79] Nowacki, B.; Zanlorenzi, C.; et al. Interplay between structure and chiral properties of polyfluorene derivatives. **Polymer**, v. 132, p. 98–105, 2017.
- [80] McNaught, A.D., Wilkinson, A., & Chalk, S.J. (1997). IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”).
- [81] Mike, J.F.; Lutkenhaus, J.L. Recent advances in conjugated polymer energy storage. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 7, p. 468–480, 2013.